



# Fabrication additive de composites à matrice titane par fusion laser de poudre projetée

Sebastien Pouzet

## ► To cite this version:

Sebastien Pouzet. Fabrication additive de composites à matrice titane par fusion laser de poudre projetée. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2015. Français. <NNT : 2015ENAM0051>. <tel-01315553>

**HAL Id: tel-01315553**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01315553>**

Submitted on 13 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2015-ENAM-0051

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

**Doctorat ParisTech**

**T H È S E**

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

**Spécialité "Génie Mécanique & Matériaux"**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Sébastien POUZET**

le 16 décembre 2015

**Fabrication additive de composites à matrice titane par  
fusion laser de poudre projetée**

Directeur de thèse : **Patrice PEYRE**

Co-encadrement de la thèse : **Olivier CASTELNAU**

**Jury**

<b>M. R. DENDIEVEL</b>	Professeur	Lab. SIMaP	INP Grenoble	Président
<b>M. F. PRIMA</b>	Professeur	IRCP	Chimie ParisTech	Rapporteur
<b>M. P. SALLAMAND</b>	Professeur	Lab. ICB	UBFC Le Creusot	Rapporteur
<b>M. C. COLIN</b>	Enseignant-chercheur	CdM	Mines Paristech Evry	Examineur
<b>M. P. PEYRE</b>	DR CNRS	Lab. PIMM	Arts et Métiers Paristech	Examineur
<b>M. O. CASTELNAU</b>	DR CNRS	Lab. PIMM	Arts et Métiers ParisTech	Examineur

**Arts et Métiers ParisTech – Campus de Paris**  
**Laboratoire PIMM – Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux**



## Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) des Arts et Métiers de Paris, je tiens à remercier le laboratoire de m'avoir accueilli durant mes travaux.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement Patrice Peyre et Olivier Castelnau, mes deux encadrants de thèse sans lesquels ces travaux n'auraient pas pu être menés. Je tiens également à les remercier pour leur patience et l'aide indispensable qu'ils ont su m'apporter tout au long de l'étude.

De manière plus personnelle je tiens tout particulièrement à remercier Damien, Cyril, Corinne, Jérémie, Abbas, Samy et Maxime avec qui j'ai partagé d'excellents et inoubliables moments. Je remercie bien sur l'intégralité des membres du groupe laser et de manière plus générale du laboratoire PIMM.

Je souhaite associer à ces remerciements Christophe Colin et Jean-Dominique Bartout du Centre des Matériaux d'Evry, Thierry Baudin et François Brisset de l'université Paris Sud, Pascal Gadaud de l'institut P', Pascal Aubry et Cécile Blanc du CEA DEN, qui ont pris le temps de m'aider lors de la réalisation de cette étude.

Enfin j'exprime toute ma reconnaissance au professeur Rémy Dendievel de l'INP Grenoble qui a bien voulu présider le jury lors de la soutenance de thèse, ainsi qu'au professeur Frédérique Prima de Chimie Paritech et au professeur Pierre Sallamand de l'université de Bourgogne Franche Comté qui ont bien voulu rapporter le présent manuscrit.

Pour finir je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenu et épaulé lors de ce projet de thèse, je pense ainsi à ma famille, mes amis, mes camarades.





---

## Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>5</b>
<b>NOMENCLATURE .....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>ETAT DE L'ART SUR LES PROCEDES DE FABRICATION ADDITIVE ET LES COMPOSITES A MATRICE TITANE (CMTI).....</b>	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>19</b>
<b>PARTIE 1 : LA FABRICATION ADDITIVE DES ALLIAGES METALLIQUES .....</b>	<b>20</b>
<b>1 LES ENJEUX DE LA FABRICATION ADDITIVE.....</b>	<b>20</b>
<b>2 LES PROCEDES DE FABRICATION ADDITIVE DIRECTE DES ALLIAGES METALLIQUES.....</b>	<b>22</b>
2.1 LE PROCEDE DMD .....	22
2.2 LE PROCEDE SLM .....	24
2.3 LE PROCEDE EBM.....	26
2.4 COMPARATIF DES PROCEDES DE FABRICATION DIRECTE METALLIQUE .....	28
<b>PARTIE 2 : LES COMPOSITES A MATRICE TITANE .....</b>	<b>29</b>
<b>1 LES ALLIAGES DE TITANE .....</b>	<b>29</b>
1.1 GENERALITES .....	29
1.2 LA METALLURGIE DES ALLIAGES DE TITANE.....	30
1.3 L'ALLIAGE Ti-6Al-4V .....	34
1.3.1 Généralités.....	34
1.3.2 Cristallographie .....	35
1.3.3 Microstructures.....	36
1.3.4 Modes de durcissement du Ti-6Al-4V.....	38
1.3.5 Propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V .....	39
<b>2 LES COMPOSITES A MATRICE METALLIQUE (CMM) .....</b>	<b>41</b>
2.1 GENERALITES SUR LES CMM .....	41
2.2 TYPES DE RENFORTS PARTICULAIRES ET MODES D'ELABORATION CLASSIQUES DES CMM <sub>p</sub> .....	42
2.3 PROPRIETES MECANQUES DES CMM A RENFORTS PARTICULAIRES.....	43

---

2.3.1 Généralités.....	43
2.3.2 Influence du taux de renforts.....	44
2.3.3 Influence de la taille et de la géométrie des renforts.....	45
2.3.4 Mode de rupture des CMM particulières.....	46
2.3.5 Modélisation analytique des propriétés mécaniques des CMM.....	46
<b>3 LES COMPOSITES A MATRICES TITANE (CMTi).....</b>	<b>49</b>
3.1 GENERALITES SUR LES CMTi.....	49
3.2 LES PRINCIPAUX RENFORTS PARTICULAIRES UTILISES DANS LES CMTi .....	49
3.2.1 Critères de choix des renforts.....	50
3.2.2 Le borure de titane TiB.....	51
3.2.3 Le carbure de titane TiC.....	53
3.2.4 Utilisation de renforts (TiC + TiB).....	55
3.2.5 Le carbure de silicium SiC.....	56
3.2.6 Le nitrure de titane TiN.....	56
3.2.7 Le diborure de zirconium ZrB <sub>2</sub> .....	57
3.2.8 Le carbure de tungstène WC.....	57
3.2.9 Les renforts à base de terres rares.....	58
<b>4 ELABORATION DES COMPOSITES A MATRICE TITANE RENFORCES PAR TiB ET/OU TiC .....</b>	<b>59</b>
4.1 DEUX PROCESSUS D'ELABORATION DES RENFORTS AU SEIN DU COMPOSITE.....	59
4.1.1 Méthode ex-situ.....	59
4.1.2 Méthode In-situ .....	60
4.2 PROCEDES D'ELABORATION DE COMPOSITES A MATRICE TITANE RENFORCES PAR TiB/TiC. RELATIONS PROCEDES – MICROSTRUCTURE - PROPRIETES MECANQUES .....	60
4.2.1 Elaboration de CMTi par fonderie - fusion sous vide (Vacuum Arc Remelting) .....	60
4.2.2 Procédé SHS (Self propagation High temperature Synthesis).....	65
4.2.3 Fabrication additive de CMTi par projection thermique.....	66
4.2.4 Les procédés à l'état solide: Frittage/métallurgie des poudres.....	67
4.2.5 Elaboration de CMTi par fusion laser de poudres.....	70
<b>5 CONCLUSION : ORIENTATIONS CHOISIES POUR LE DEBUT DE LA THESE .....</b>	<b>74</b>

---

---

## **CHAPITRE II**

<b>TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>75</b>
<b>PARTIE 1 : PROCEDE DE FABRICATION ADDITIVE ET TECHNIQUES D'ANALYSE .....</b>	<b>77</b>
<b>1 ELABORATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES MATERIAUX .....</b>	<b>77</b>
1.1 ESSAIS DE FABRICATION DIRECTE PAR FUSION LASER DE POUDRE PROJETEE (FDPL)...	77
1.1.1 Poste instrumenté de FDPL .....	77
1.1.1 Instrumentation : analyse de zones fondues, mesures thermiques.....	78
1.1.2 Essais de FDPL sur machine industrielle .....	79
1.1.3 Mise en œuvre des essais, conditions expérimentales.....	80
1.2 TRAITEMENT THERMIQUE .....	80
<b>2 PREPARATION METALLOGRAPHIQUE.....</b>	<b>81</b>
2.1 DECOUPE ET ENROBAGE.....	81
2.2 POLISSAGE .....	81
2.3 ATTAQUE CHIMIQUE.....	81
<b>3 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE.....</b>	<b>82</b>
3.1 MICROSCOPIE OPTIQUE .....	82
3.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET EDS.....	82
3.3 DIFFRACTION DES RAYONS X .....	83
3.4 DIFFRACTION DES ELECTRONS RETRODIFFUSES (EBSD) .....	84
1.2 ANALYSE DU TAUX D'OXYGENE.....	85
<b>4 CARACTERISATION MECANIQUE .....</b>	<b>86</b>
4.1 MICRO-DURETE .....	86
4.2 MESURE DES MODULES D'YOUNG PAR METHODE ULTRASONORE .....	86
4.3 ESSAIS DE TRACTION.....	87
4.4 CARACTERISATION DES PROPRIETES SOUS CHARGEMENT DYNAMIQUE DE TYPE CHOC LASER.....	88
<b>PARTIE 2 : OPTIMISATION DES MELANGES ET DES JETS DE POUDRE.....</b>	<b>90</b>
<b>1 INTRODUCTION.....</b>	<b>90</b>
<b>2 LES DIFFERENTS TYPES DE POUDRES UTILISES .....</b>	<b>90</b>
2.1 TYPES DE POUDRES ET FOURNISSEURS .....	90
2.1.1 Matrice .....	90

---

2.1.2 Poudres de renforts céramiques.....	92
<b>3 REALISATION DES MELANGES.....</b>	<b>94</b>
3.1 MELANGES Ti-6AL-4V / B <sub>4</sub> C .....	94
3.2 MELANGES Ti-6AL-4V / TiC .....	96
3.2.1 Mélange par voie liquide.....	96
3.2.2 Mélange par voie sèche. ....	97
3.2.3 Broyage mécanique .....	97
3.3 MELANGES Ti-6AL-4V / ZrB <sub>2</sub> .....	98
<b>4 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA COULABILITE DE LA POUDRE .....</b>	<b>99</b>
4.1 MONTAGE EXPERIMENTAL.....	99
4.2 RESULTATS.....	100
<b>5 CARACTERISATION DES JETS DE POUDRE.....</b>	<b>102</b>
5.1 MONTAGE EXPERIMENTAL.....	102
5.2 INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ PORTEUR.....	103
5.3 INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES DE RENFORTS (Ti-6AL-4V / TiC) .....	104
5.4 INFLUENCE DU TAUX DE RENFORTS (MELANGE B <sub>4</sub> C / Ti-6AL-4V) .....	104
<b>6 CONCLUSION :.....</b>	<b>107</b>

### **CHAPITRE III**

<b>ELABORATION DE COMPOSITES TI-6AL-4V + TiC .....</b>	<b>109</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>111</b>
<b>1 BILAN DES ETUDES ANTERIEURES .....</b>	<b>111</b>
1.1 PREMIERS ESSAIS DE FABRICATION DE CMTi Ti-6AL-4V + TiC.....	111
1.2 LIMITATION DU NOMBRE D'INFONDUS .....	112
1.3 MISE EN ŒUVRE D'UNE RE-FUSION-LASER.....	114
<b>2 ELABORATION DES MURS TI-6AL-4V + TiC GRANULOMETRIE FINE .....</b>	<b>116</b>
2.1 RESULTATS.....	116
2.2 BILAN DES ESSAIS .....	119
<b>3 CONCLUSION .....</b>	<b>120</b>

---

---

## CHAPITRE IV

<b>MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES A PARTIR DE POUDRES TI-6AL-4V + B<sub>4</sub>C.....</b>	<b>121</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>123</b>
<b>1 ELABORATION DES MURS. ANALYSE DU PROCEDE ET LA GEOMETRIE DES PIECES.....</b>	<b>123</b>
1.1 INSTRUMENTATION DU PROCEDE DE FDPL .....	123
1.1.1 <i>Analyse des zones fondues par caméra rapide</i> .....	123
1.1.1 <i>Mesure de températures</i> .....	125
1.2 ANALYSE DE LA MORPHOLOGIE DES MURS .....	127
1.2.1 <i>Géométrie</i> .....	127
1.2.2 <i>Etats de surface</i> .....	129
1.2.3 <i>Calculs des rendements d'interaction</i> .....	132
<b>2 SIMULATION NUMERIQUE THERMIQUE / MORPHOLOGIQUE DU PROCEDE.....</b>	<b>133</b>
2.1 PRESENTATION DU MODELE .....	133
2.2 RESULTATS NUMERIQUES .....	136
<b>3 ETUDE MICROSTRUCTURALE DES MURS ELABORES .....</b>	<b>139</b>
3.1 ETUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DE LA DISTRIBUTION DES RENFORTS .....	139
3.1.1 <i>Analyse micrographique des murs</i> .....	139
3.1.2 <i>Estimation du pourcentage volumique de renforts</i> .....	145
3.2 ANALYSE MEB DE LA MATRICE ET DES RENFORTS .....	148
3.3 ANALYSE DE LA MATRICE TI-6AL-4V PAR EBSD.....	153
3.4 ANALYSE CHIMIQUE DES MATERIAUX FABRIQUES .....	156
3.5 ETUDE MICROSTRUCTURALE DES ECHANTILLONS ELABORES SUR MACHINE INDUSTRIELLE. .....	158
3.6 DISCUSSION SUR LES MICROSTRUCTURES OBTENUES.....	160
<b>4 CARACTERISATION MECANIQUE .....</b>	<b>163</b>
4.1 MICRODURETE : ETUDE DES PROPRIETES MECANQUES LOCALES .....	163
4.2 MESURE DES MODULES D'YOUNG PAR METHODE ULTRASONORE .....	165
4.3 ESSAIS DE TRACTION QUASI-STATIQUE .....	166
4.4 CARACTERISATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE SOUS CHOC-LASER .....	170
<b>5 ELABORATION D'UN GRADIENT DE MATERIAUX .....</b>	<b>171</b>

---

---

<b>6</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>172</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>173</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>177</b>
	<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS.....</b>	<b>184</b>
<b>1</b>	<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>184</b>
<b>2</b>	<b>LISTE DES TABLEAUX : .....</b>	<b>192</b>
	<b>ANNEXE 1 : PROPRIETES DU TITANE .....</b>	<b>194</b>
	<b>ANNEXE 2 : ELABORATION DE COMPOSITES A PARTIR D'UN MELANGE DE POUDRE TI-6AL-4V + ZRB<sub>2</sub>.....</b>	<b>193</b>

---

## Nomenclature

CAO		Conception assistée par ordinateur
CC		Cubique centré
CFC		Cubique face centrée
CMC		Composite à matrice céramique
CMM		Composite à Matrice Métallique
CMM <sub>p</sub>		Composite à Matrice Métallique à renforcement particulaire
CMP		Composite à Matrice Polymère
CMTi		Composite à Matrice Titane
DMD		Direct Métal Deposition
DSC		Calorimétrie différentielle à balayage
EBM		Electron Beam Melting
FA		Fabrication Additive
FE		Faisceau d'électron
FDPL		Fabrication Directe Par Laser
HIP		Compression isostatique à chaud
LENS		Laser Engineered Net Shaping
MO		Microscope optique
PFP		Plan focal poudre
SLM		Selective Laser Melting
TT		Traitement thermique
ZF		Zone fondue
% wt		Pourcentage massique
% vol		Pourcentage volumique
a	Å	Paramètre maille
A		Absorptivité du rayonnement laser
A%		Allongement à rupture
b	Å	Vecteur de burgers
B	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-4</sup>	Constante de Stefan-Boltzmann
c	Å	Paramètre maille
C		Fraction atomique de l'élément en solution
C <sub>p</sub> <sup>eq</sup>	J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup>	Capacité calorifique équivalente
c <sub>l</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse de la lumière
C <sub>el</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Célérité des ondes élastiques
D <sub>m</sub>	g.min <sup>-1</sup>	Débit massique moyen de poudre projetée
D <sub>m</sub> <sup>*</sup>	g.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	Débit massique surfacique local de poudre
D <sub>m</sub> <sup>0</sup>	g.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup>	Débit massique surfacique moyen
D <sub>50</sub>	µm	Diamètre de poudre moyen
d <sub>renfP</sub>	µm	Diamètre de la particule
d <sub>hkl</sub>	Å	Distance interréticulaire
D <sub>d</sub>	mm	Diagonale laissée par une empreinte de micro-dureté
Dg	l.min <sup>-1</sup>	Débit de gaz
E	GPa	Module d'Young
E <sub>m</sub>	GPa	Module d'Young de la matrice
E <sub>f,L</sub>	GPa	Module d'Young longitudinal d'une fibre
E <sub>fT</sub>	GPa	Module d'Young transversal d'une fibre
E <sub>CT</sub>	GPa	Module d'Young transversal du composite
E <sub>CL</sub>	GPa	Module d'Young longitudinal du composite
e	mm	Epaisseur des murs fabriqués

---



---

f	s <sup>-1</sup>	Fréquence
G	K.m <sup>-1</sup>	Gradient thermique
G <sub>m</sub>	GPa	Module de cisaillement de la matrice
HV	Hv	Dureté Vickers
hc		Coefficient de pertes par convection
he	m	Epaisseur échantillon
H <sub>ZF</sub> ou H	m	Hauteur des zones fondues
h, k, l		Indices de Miller
K		Constante matériau
L	m	Longueur des murs
le	m	Longueur échantillon
L <sub>ZF</sub>	m	Longueur zone fondue
l/d		Rapport d'aspect d'une aiguille (l = longueur et d = diamètre)
M <sub>s</sub>	K	Température de début de transformation Martensitique
M <sub>f</sub>	K	Température de fusion
m <sub>T</sub>		Facteur de Taylor
M <sub>mur</sub>	g	Masse réelle du mur élaboré
N		Nombre de couches fabriquées
Nf	s <sup>-1</sup>	Fréquence de résonnance
P <sub>d</sub>	kgf	Charge appliquée lors d'un essai de dureté
P <sub>c</sub>		Propriété étudiée pour le composite
P <sub>m</sub>		Propriété considérée de la matrice
P <sub>mat</sub>		Variations de propriétés liées à la matrice
P <sub>cont</sub>		Variations de propriétés liées aux contraintes résiduelles
P <sub>int</sub>		Variations de propriétés liées à l'interface
P	W	Puissance laser
P400V200		P = 400 W et V = 200 mm/min
P <sub>H</sub>	GPa	Limite d'Hugoniot
P <sub>L</sub>	GPa	Pression sous choc
Q		Facteur de correction
Rp <sub>0.2</sub>	MPa	Limite d'élasticité à 0.2 % de déformation plastique
Rm	MPa	Contrainte maximale à rupture
Ra	µm	Amplitude moyenne de rugosité
Rt	µm	Profondeur de rugosité
r	m	Rayon laser
r <sub>jet</sub>	m	Rayon du jet de poudre
T	K	Température
T <sub>vap</sub>	K	Température de vaporisation
T <sub>Fus</sub>	K	Température de fusion
T <sub>reacion</sub>	K	Température de réaction
T <sub>solidus</sub>	K	Température de solidus
T <sub>liquidus</sub>	K	Température de liquidus
U <sub>H</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse de surface libre du précurseur élastique
U <sub>L</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse de la surface libre
V	m.min <sup>-1</sup>	Vitesse de scanning
V <sub>f</sub>		Fraction volumique de renfort whyskers
V <sub>ref</sub>	K.s <sup>-1</sup>	Vitesse de refroidissement
V <sub>sol</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse de déplacement du front de solidification
V <sub>s</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse du son
V <sub>p</sub>	m.s <sup>-1</sup>	Vitesse d'une particule
V <sub>renfp</sub>		Fraction volumique de renfort particulaire
W <sub>p</sub>	µm	Profil d'ondulation

---

---

$\alpha$	$K^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique
$\varepsilon$		Emissivité
$\xi$		Facteur géométrique
$\Delta\sigma_{HP}$	MPa	Contribution liée à l'affinement de la microstructure Hall-Petch
$\Delta\sigma_S$	MPa	Contribution liée au durcissement en solution solide
$\Delta\sigma_{renfP}$	MPa	Contribution des renforts particulaires
$\Delta\sigma_{renfW}$	MPa	Contribution des renforts Wiskers
$\Delta\sigma_{Or}$	MPa	Ancrage des dislocations mécanisme d'Orowan
$\Delta\sigma_{geo}$	MPa	Gradient de contrainte entre la matrice et les renforts particulaires
$\Delta h$	m	Hauteur par couche
$\Delta H$	$J.kg^{-1}$	Enthalpie de transformation
$\Delta H_{Fus}$	$J.kg^{-1}$	Enthalpie de fusion
$\Delta H_{réaction}$	$J.kg^{-1}$	Enthalpie de réaction
$\Delta a$	Å	Variation du paramètre de maille a
$\Delta c$	Å	Variation du paramètre de maille c
$\Delta T$	K	Intervalle de solidification
$\varphi_m$		Fraction volumique de la matrice
$\varphi_r$		Fraction volumique du renfort
$\lambda$	nm	Longueur d'onde
$\lambda_c$	$\mu m$	Taille des colonies $\alpha$
$\lambda_t$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique
$\lambda_{eq}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique équivalente
$\lambda_{mat}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique de la matrice
$\lambda_{renf}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	Conductivité thermique des renforts
$\lambda_0$	nm	Longueur d'onde du faisceau sonde
$\eta_i$		Rendement d'interaction
$\rho$	$kg.m^{-3}$	Masse volumique
$\emptyset$	$W.m^{-2}$	Distribution surfacique de puissance
$\theta$	rad	Angle de diffraction
$\nu$		Coefficient de Poisson
$\sigma_0$	MPa	Limite élastique du matériau non renforcé
$\sigma_y$	MPa	Limite élastique
$\sigma_{0.2m}$	MPa	Contrainte à 0.2 % de déformation plastique de la matrice
$\omega_0$		Facteur d'orientation

---

---

---

## Introduction

Les composites à matrice métallique et plus particulièrement les composites à matrices titane sont des matériaux aux propriétés attractives, susceptibles de trouver un grand nombre d'applications dans différents secteurs industriels comme les transports (aéronautique), les loisirs (articles de sport) ou la biomécanique (prothèses). Plus spécifiquement, les composites à matrice titane (CMTi) permettent de combiner les avantages d'une matrice titane (faible densité, bonne résistance à la corrosion, résistance mécanique) à ceux d'un renfort céramique (transfert de charge, bonnes propriétés mécaniques à haute température, bonne résistance à l'usure).

Par ailleurs, les procédés de fabrication additive avec apport de poudre, qui permettent l'élaboration de pièces 3D complexes sans outil et sans moule ou la réparation de composants endommagés, font l'objet d'un engouement sans pareil de la part des différents secteurs industriels concernés (Wohlers & al., 2014). Les différents procédés basés sur de la fusion lit de poudre (SLM, EBM) ou de la fusion de poudre projetée (LMD/FDPL), autorisent alors un nouveau paradigme dans les modes de conception et de fabrication des pièces mécaniques.

L'idée générale de cette étude est de démontrer la faisabilité de mise en œuvre par la technique de fabrication additive par fusion laser de poudre projetée (FDPL) de composites à matrice titane, l'objectif visé étant de pallier à l'usinabilité critique de ces matériaux en élaborant des pièces "Near Net Shape" (près des côtes finales) ou en rechargeant des substrats en titane. Pour cela, différents aspects doivent être abordés: (1) le choix des matériaux initiaux, l'adaptation du procédé de FDPL à l'élaboration du composite, et son optimisation paramétrique, (2) l'étude des microstructures obtenues et la compréhension de leurs conditions de formation, (3) la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux fabriqués.

Pratiquement pour répondre à ces objectifs, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres distincts :

- le Chapitre I est une étude bibliographique permettant d'une part de présenter le procédé de FDPL dans son contexte industriel et d'introduire les spécificités des composites à matrice titane et d'autre part de dresser un état de l'art complet des différents modes d'élaboration des composites à matrice titane. L'objectif de ce chapitre est également de justifier les choix des matériaux utilisés lors de l'étude,
- le Chapitre II est également scindé en deux parties. La première présente l'ensemble des techniques d'élaboration et d'analyse des matériaux utilisées lors de l'étude. La seconde partie et première partie expérimentale concerne l'étude des poudres, des mélanges de poudre et des jets de poudre mis en œuvre, ce dernier paramètre étant essentiel dans la maîtrise du procédé de FDPL,
- le Chapitre III est consacré à la fabrication par FDPL de composites à matrice titane à partir d'un mélange de poudre Ti-6Al-4V + TiC. S'inscrivant dans la continuité

---

d'études antérieures, il relate toutes les analyses et expérimentations réalisées lors de la première partie de la thèse,

- le Chapitre IV, et plus volumineux chapitre expérimental du mémoire, résume la majorité des études expérimentales réalisées aux cours de la thèse. Il présente une étude complète (procédé d'élaboration → microstructures → propriétés mécaniques) des matériaux réalisés à partir d'un mélange de poudre Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C,
- une conclusion générale permet de synthétiser les différents apports et limitations de l'étude, tout en dessinant quelques perspectives.

## *Chapitre I*

# **Etat de l'art sur les procédés de fabrication additive et les composites à matrice titane (CMTi)**



## **Introduction**

Dans ce chapitre introductif nous avons choisi de rappeler les principales bases bibliographiques concernant, dans un premier temps (Partie 1) les procédés de fabrication additive appliqués aux matériaux métalliques, et en particulier aux alliages de titane. Dans un second temps (Partie 2), nous présentons un état de l'art sur les composites à matrice métallique, avant de se concentrer sur les composites à matrice titane, leurs principaux modes d'élaboration, et leurs propriétés métallurgiques et mécaniques.



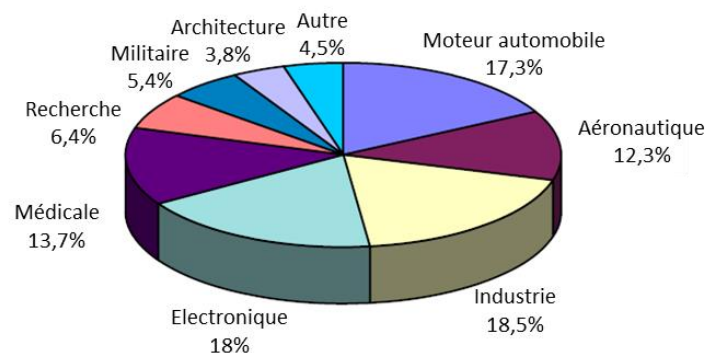
## Partie 1 : la Fabrication additive des alliages métalliques

Selon la norme NF E67-001 & ASTM F42, la Fabrication additive est l'ensemble des procédés permettant de fabriquer couche par couche, par ajout de matière (généralement poudre ou fil), un objet physique à partir d'un objet numérique en opposition aux procédés de fabrication dits soustractifs tels que l'usinage ou la forge qui travaillent par enlèvement de matière ou déformation d'un brut initial.

On peut distinguer trois types d'usage de la Fabrication Additive : (1) le prototypage rapide (pièces prototypes), (2) l'outillage rapide (par exemple, réalisation de moules ou de matrices de forge), (3) la fabrication directe (pièces répondant directement aux caractéristiques fonctionnelles attendues du produit final).

### 1 LES ENJEUX DE LA FABRICATION ADDITIVE

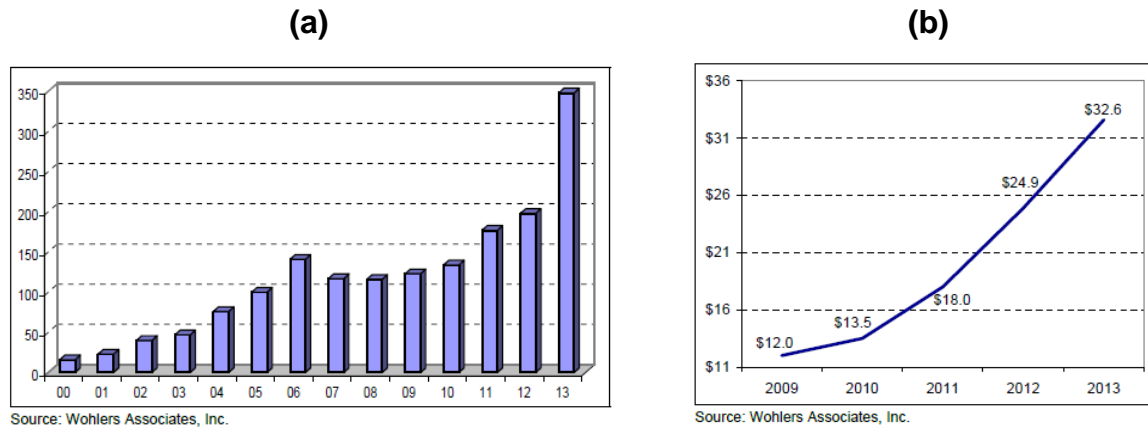
La Fabrication Additive (FA) englobe un ensemble de procédés de fabrication directe qui concurrencent de plus en plus les procédés dit conventionnels comme la fonderie et la forge. C'est pour ces raisons que les industriels se tournent vers ces procédés, et ce dans un nombre important de secteurs d'application (Figure 1-1).



**Figure 1-1 : Principaux domaines d'application de la fabrication additive de pièces métalliques. (Wohlers & al., 2014)**

Historiquement la FA concernait à ses débuts les matériaux polymères. Petit à petit, les avancées technologiques ont permis de rendre la FA attractive pour les matériaux métalliques notamment pour élaborer des pièces difficilement usinables ou pour mettre en forme des matériaux fortement réactifs. La courbe de l'évolution des ventes de machine de FA métalliques depuis les années 2000 ou la courbe des revenus de la FA métallique depuis

2009 (Figure 1-2) montrent bien l'engouement pour ces procédés qui permettent de produire des pièces complexes rapidement.

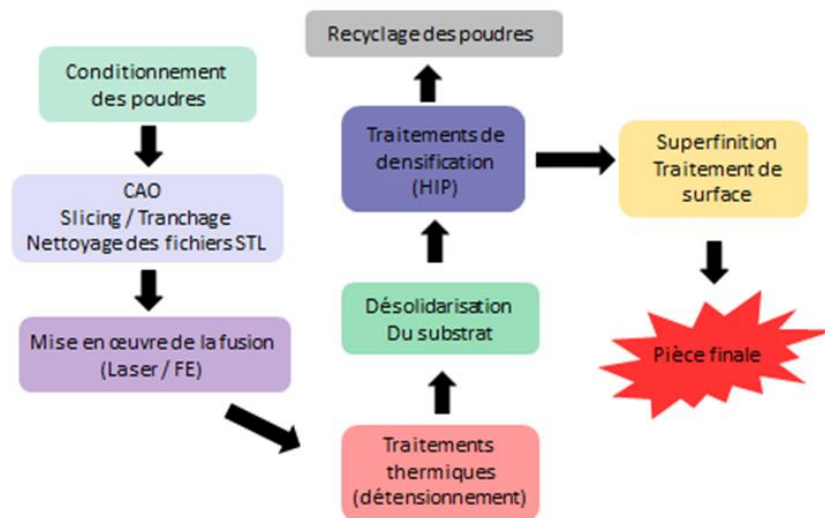


**Figure 1-2 : (a) Evolution par année des ventes de machine de fabrication additive métallique (b) Revenus de la FA métallique en fonction du temps en M\$. (Wohlers & al., 2014)**

La FA est un cycle complet d'étapes, de préparation et de transformation de la matière (Figure 1-3). Le matériau initial se présente sous forme de poudre. Les deux premières étapes concernent : (1) la préparation et la mise en condition des poudres, (2) la conception-réalisation des pièces via un modèle CAO, qui sera par la suite directement envoyé à la machine pour commander et réaliser les différentes trajectoires et étapes nécessaire à la réalisation de la pièce. Ce sont les étapes de préfabrication.

A l'issue de la mise en œuvre du procédé additif (par les différents procédés évoqués plus loin), interviennent les étapes de post-fabrication donc de finition, qui sont au nombre de quatre :

- (1) le traitement thermique de détensionnement,
- (2) la désolidarisation du substrat,
- (3) le traitement de densification par HIP et enfin,
- (4) la finition des états de surface et l'éventuelle remise aux cotes. La remise en condition de la machine passera ensuite par des étapes de nettoyage et surtout de recyclage des poudres.



**Figure 1-3 : Cycle de fabrication des procédés de Fabrication Additive de matériaux métalliques. (Peyre, 2014)**

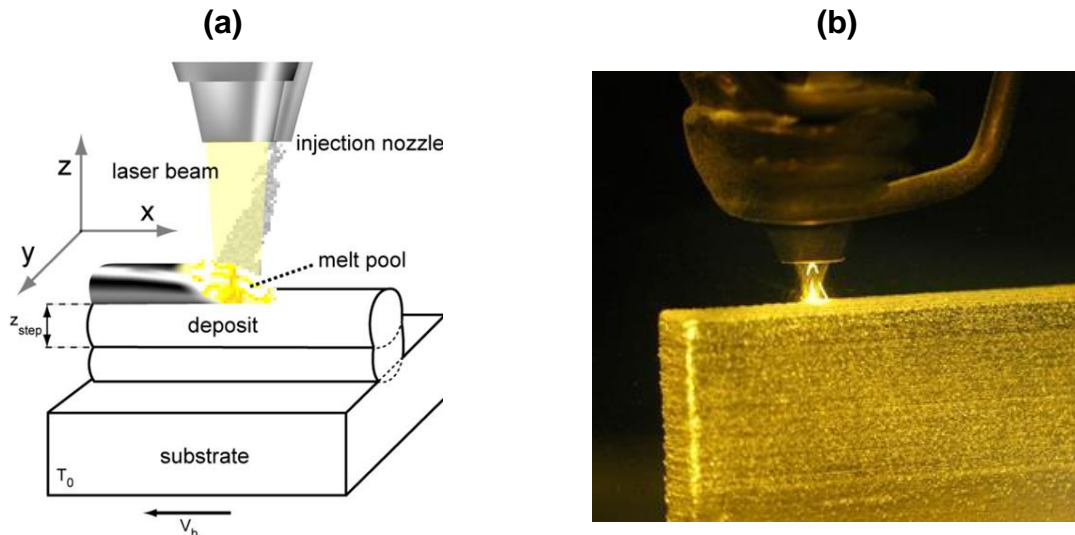
## 2 LES PROCEDES DE FABRICATION ADDITIVE DIRECTE DES ALLIAGES METALLIQUES

### 2.1 Le procédé DMD

Le procédé de fabrication directe par laser (FDPL/DMD = Direct Metal Deposition) ou selon une terminologie plus précise de « fabrication directe par fusion laser de poudre projetée » est un procédé de fabrication additive dérivé des procédés de cladding et de rechargement laser utilisés jusqu'alors pour le traitement de surface ou la réparation des pièces métalliques. L'idée de l'emploi de ce procédé en tant que procédé de fabrication est apparue au milieu des années 90 avec notamment le développement du Laser Engineered Net Shaping (LENS®) par le laboratoire national américain Sandia. Sa première utilisation industrielle fut la fabrication de composants d'armes nucléaires de très faible volume (Morville, 2012).

Ce procédé repose sur l'utilisation combinée d'un laser de puissance et d'un dispositif de distribution de poudre (buse) coaxial ou à injection latérale (Peyre, 2014). Concrètement, la poudre, transportée par un gaz vecteur inerte (Argon, Hélium, Azote), est injectée dans le bain liquide métallique formé dans le substrat par l'interaction laser-matière. La poudre peut alors s'échauffer, voire fondre sur son temps de vol, mais la fusion intervient surtout lors du contact avec le bain liquide métallique. Le substrat peut alors être considéré comme un creuset alimenté en poudre métallique, et les hauteurs des couches unitaires formées dépendent des paramètres du procédé. Via un fichier stl (CAO) représentant la pièce

tranchée, et l'utilisation d'une machine 5 axes, des pièces complexes peuvent alors être construites couche par couche par montée successive de la buse de projection et repositionnement simultané du substrat (Figure 1-4).



**Figure 1-4 : Procédé de fabrication directe par projection laser : (a) schéma du procédé (Mokadem, 2004), (b) procédé en cours (OPTOMECH)**

Différents paramètres opératoires conditionnent alors la qualité des pièces formées à commencer par :

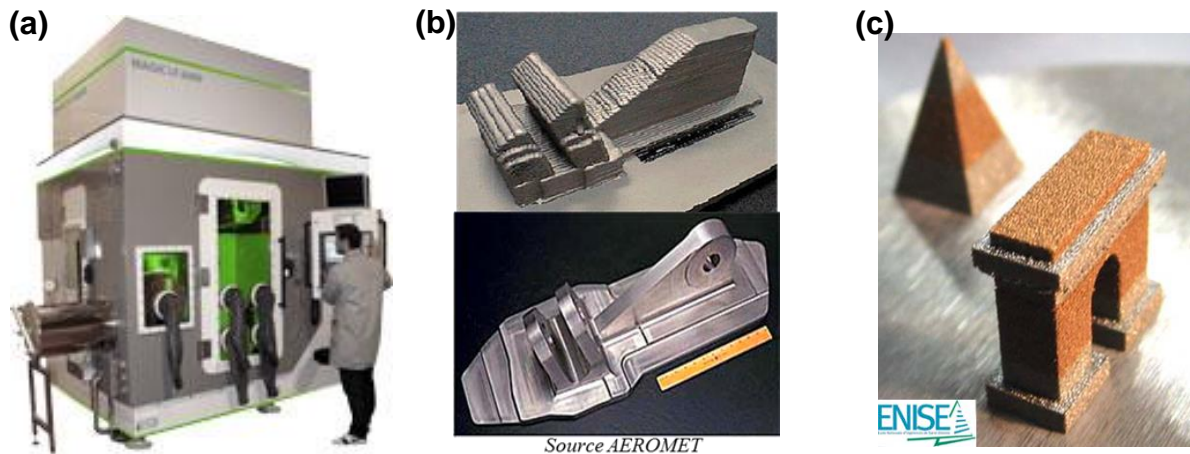
- la puissance laser (W),
- la vitesse de déplacement de la table ou du système de projection (m/s),
- le débit massique de poudre (g/s).

Et, au second ordre :

- la pression du gaz porteur,
- le type de gaz porteur utilisé,
- la distribution spatiale de puissance laser ( $W.m^{-2}$ ) et de débit massique ( $g.s^{-1}.m^{-2}$ ),
- les niveaux de défocalisation faisceau laser / jet de poudre.

Si le procédé de FDPL a connu différentes évolutions technologiques, c'est aujourd'hui un procédé mature, mais permettant d'élaborer des architectures métalliques moins complexes que le procédé de fusion laser sélective SLM, essentiellement en raison de la largeur des murs unitaires (supérieure à 0.5 mm) liée au diamètre des jets de poudre focalisés utilisés. Le procédé permet toutefois de réaliser des pièces de plus grande taille (1 m) avec des temps de fabrication réduits. Comme pour les autres procédés de fabrication additive, l'un de ses inconvénients est la mauvaise qualité des états de surface obtenus ( $R_a$  généralement  $> 15 \mu m$  sauf après processus d'optimisation (Gharbi, 2013)).

On peut voir en Figure 1-5 différentes utilisations du procédé, que ce soit pour la réalisation d'ébauches de pièces à ré-usiner ou pour l'élaboration de multi-matériaux.



**Figure 1-5 : Exemples d'utilisation du procédé de FDPL : (a) machine industrielle BEAM, (b) pièces avant et après ré-usinage, (c) élaboration de multi-matériaux acier-cuivre**

## 2.2 Le procédé SLM

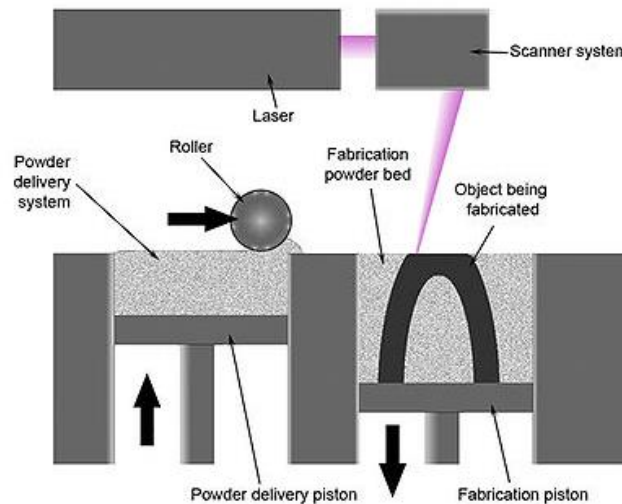
Le procédé de Selective Laser Melting ou SLM est issu du frittage par laser des matériaux métalliques. Historiquement, le frittage laser (Selective laser Sintering SLS) a été breveté en 1992 par Deckard (université du Texas), mais il faudra attendre 1995 pour que les premiers brevets de SLM soient déposés par les sociétés EOS et ERD, (3Dnatives, 2015).

Le procédé SLM permet la fabrication rapide de pièces finies ou semi-finies complexes en petite et moyenne série. Les pièces sont réalisées par une fusion laser sélective d'une succession de lits de poudre et permet d'obtenir des résistances de pièce comparables aux résistances obtenues par des procédés de fonderie (Abed, 2015).

Le procédé repose sur la fusion sélective d'un lit de poudre par couches successives. Une couche de poudre est ainsi étalée sur un substrat. Le laser va alors fusionner sélectivement la poudre métallique. Une fois consolidée une nouvelle couche est déposée puis fondue jusqu'à création de la pièce complète (Figure 1-6).

L'avantage de ce procédé vient de la précision des pièces réalisées, grâce aux fines épaisseurs de parois réalisables (0.1 mm) et aux faibles épaisseurs de couche ( $< 40 \mu\text{m}$ ). Ce procédé permet également de réaliser des architectures complexes (Figure 1-9), ce qui est un atout important par exemple pour l'industrie aéronautique qui cherche en permanence à alléger les structures.

Contrairement au procédé de fusion de poudre polymère, la plupart des pièces en cours de fabrication nécessitent l'élaboration de supports pour maintenir la pièce en position lors de la fabrication dans le lit de poudre. Ils sont donc réalisés en même temps que la pièce puis éliminés lors de la désolidarisation.



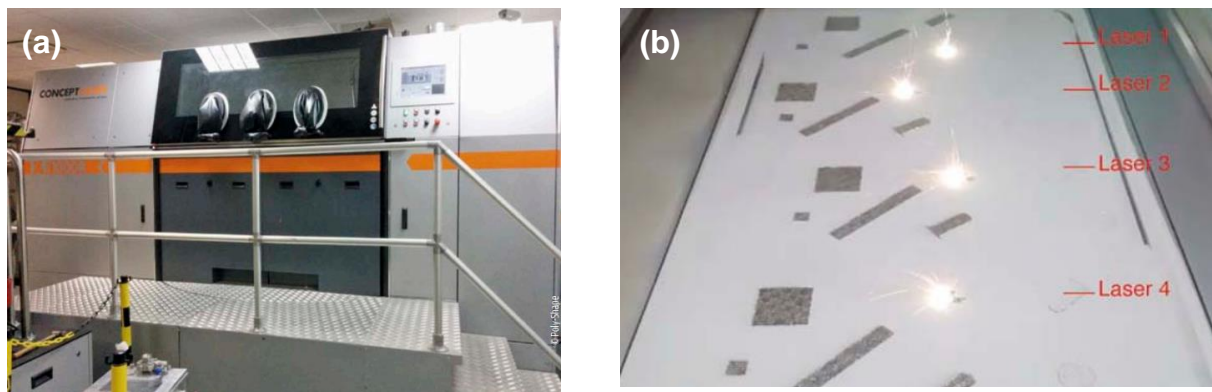
**Figure 1-6 : Principe du procédé de SLM (Sakly, 2013)**

L'un des principaux inconvénients des machines de SLM fut longtemps la taille des plateaux de fabrication qui ne permettaient pas de réaliser des pièces de grandes dimensions. La tendance actuelle (Figure 1-7) s'oriente vers des machines capables de fabriquer des couches de plus en plus fines ( $> 20 \mu\text{m}$ ) sur des plateaux de fabrication de plus en plus grands ( $> 500 \text{ mm}$ ), permettant ainsi d'améliorer les états de surfaces des pièces réalisées tout en augmentant leurs dimensions. Les développements actuels vont également vers l'utilisation de machines multi-sources laser (4 sources simultanément) permettant de construire plus rapidement sur des grands plateaux (Figure 1-8 (b)).

Machines	AM250 de Renishaw	SLM 500 de SLM Solutions	XLine 1000R de Concept Laser	SLM 250 de Realizer	M280 de EOS	Pro X 400 de 3D Systems
Précision (ép. de couche min et max annoncées)	20-100 $\mu\text{m}$	20-200 $\mu\text{m}$	30-200 $\mu\text{m}$	20-100 $\mu\text{m}$	20-100 $\mu\text{m}$	10-100 $\mu\text{m}$
Dimensions chambre (mm)	250×250×300	500×280×325	630×400×500	250×250×300	250×250×325	500×500×500

**Figure 1-7 : Données comparatives des six constructeurs du marché (Rias & al., 2014)**





**Figure 1-8 : (a) Exemple de machine de SLM (XLine 1000R), (b) Présentation d'un plateau de fabrication d'une machine multi-sources (4 lasers) (Abed, 2015)**



**Figure 1-9 : Exemples de structures complexes (Abed, 2015): (a) pièce aéronautique, (b) implant crânien**

## 2.3 Le procédé EBM

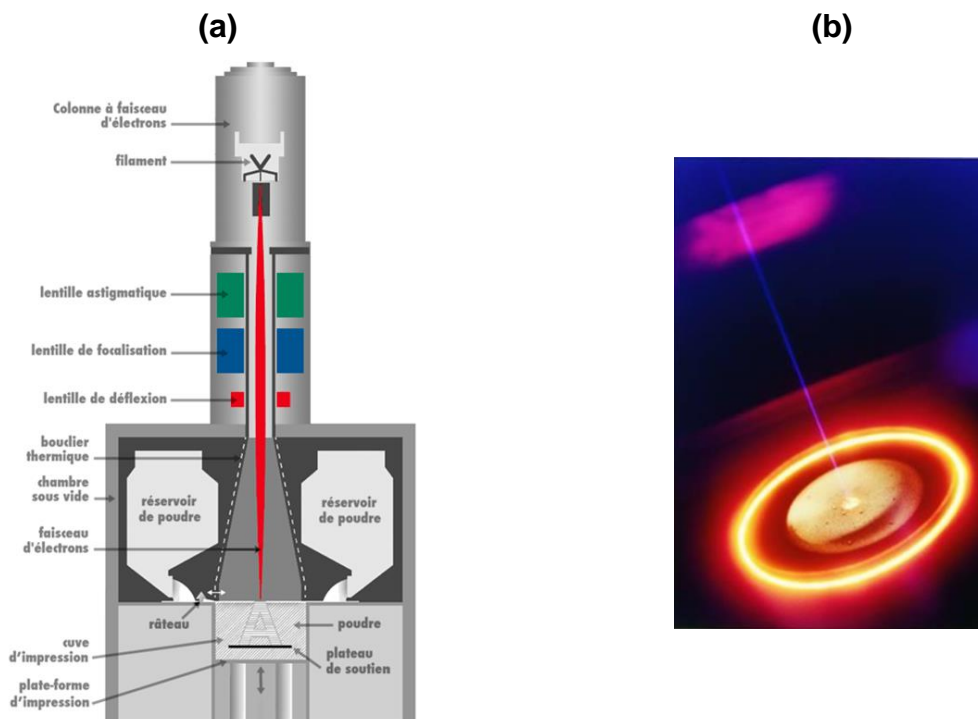
La technique de fusion « lit de poudre » par faisceau d'électrons Electron Beam Melting (EBM) a été mise au point par la société suédoise ARCAM, et industrialisée à partir de 2002.

Par rapport au procédé SLM, le procédé EBM (Figure 1-10 (a)) présente les particularités suivantes :

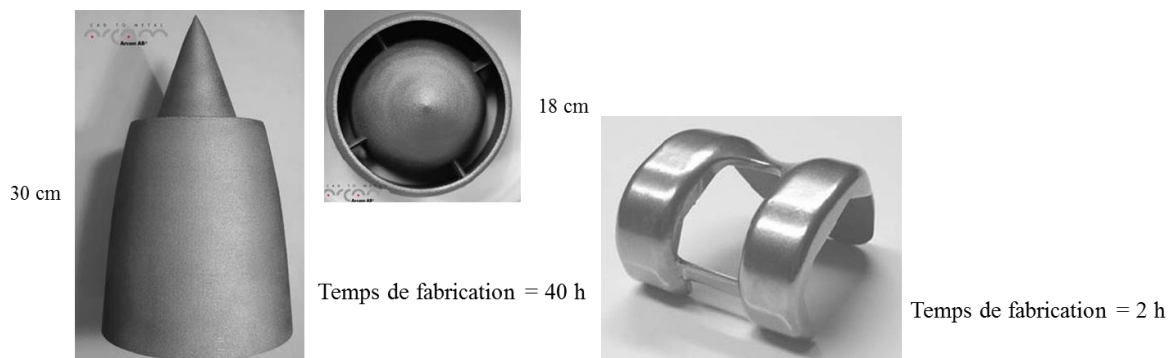
- (1) Pratiquement, les électrons sont guidés et accélérés par un système électromagnétique (8 à 20 mA). Ils percutent alors la poudre avec une énergie de quelques dizaines de keV.
- (2) Le procédé est mis en œuvre dans une enceinte sous vide secondaire. Le vide favorise la densification des pièces par dégazage, et limite leur contamination par l'oxygène. Le procédé est donc bien adapté aux alliages réactifs comme les alliages de titane.

- (3) Le lit de poudre est préchauffé à grande vitesse par le faisceau d'électron avant la fusion, afin d'améliorer sa conductivité électrique. Ce préchauffage, en diminuant les gradients thermiques, diminue les contraintes résiduelles dans le matériau.

Le guidage du faisceau d'électron est réalisé à l'aide de bobines électromagnétiques et permet d'atteindre des vitesses de déplacement du faisceau sur le lit de poudre de l'ordre de 75 m/s. La productivité du procédé atteint donc 40-60 cm<sup>3</sup>/h. Les temps de fabrication sont donc plus réduits qu'en SLM mais les états de surface sont moins bons, en raison de hauteurs par couche moins fines (50 à 100 µm).



**Figure 1-10 : Procédé EBM : (a) descriptif du procédé, (b) interaction faisceau-poudre.**



**Figure 1-11 : Exemples de pièces réalisées par EBM. (Peyre, 2014)**



## 2.4 Comparatif des procédés de fabrication directe métallique

Nous avons résumé en Tableau 1-1 les propriétés respectives des 3 procédés de fabrication additive métallique actuels.

	<b>DMD</b>	<b>SLM</b>	<b>EBM</b>
<b>Source de puissance</b>	Laser	laser	Faisceau d'électron
<b>Apport de matière</b>	Poudre projetée	Lit de poudre	Lit de poudre
<b>Atmosphère</b>	Ar, N <sub>2</sub> < 50 ppm O <sub>2</sub>	Ar, N <sub>2</sub> < 300 ppm O <sub>2</sub>	Vide
<b>Vitesse de fabrication</b>	0.002 m/s < V < 0.1 m/s	0.1 m/s < V < 5 m/s	1 m/s < V < 80 m/s
<b>Hauteur par couche</b>	100 µm – 2 mm	20 µm – 100 µm	50 µm – 100 µm
<b>Largeurs des murs</b>	0.5 – 3 mm	0.1-0.3 mm	0.2 – 0.5 mm
<b>Préchauffage</b>	Induction (possible)	Chauffage plateau (100 – 400°C)	A Haute T°C (≈900°C) Par balayage FE
<b>Complexité des pièces</b>	Moyenne	Importante	Moyenne à bonne
<b>Matériaux</b>	Base Fe, Ti, Ni	Base Fe, Ti, Ni, Al	Surtout base Ti

**Tableau 1-1: Comparatif des procédés de fabrication additive directe**

## Partie 2 : Les composites à matrice titane

### 1 LES ALLIAGES DE TITANE

#### 1.1 Généralités

Le titane a été découvert en 1791 par le chimiste anglais William Gregor. Son nom vient directement de la Grèce antique où Titan était le symbole de la force et du pouvoir. La première production de titane eu lieu en 1937 au Luxembourg où Kroll, fit réagir le  $\text{TiCl}_4$ .

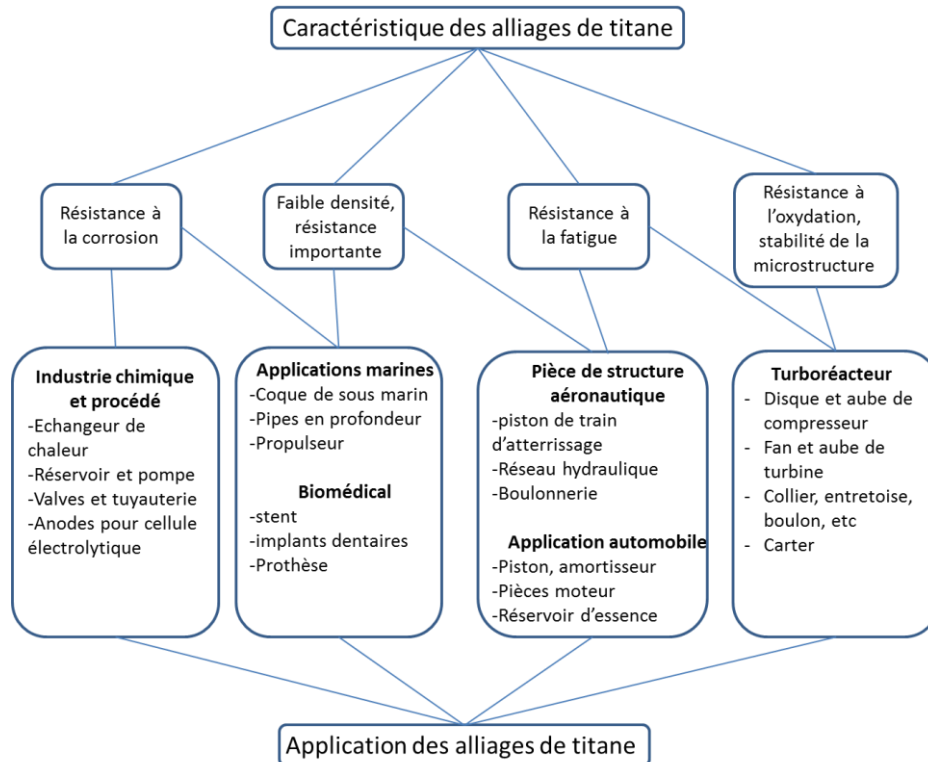
Aujourd'hui, le titane est un matériau utilisé dans beaucoup de secteurs industriels comme le domaine des transports, des articles de sport ou bien dans le domaine du biomédical (Figure 1-12). Pour cette raison, il représente 3 % de la production mondiale de minerais, la réserve de titane étant la quatrième plus grande réserve de minerais au monde.

Le titane est utilisé pour plusieurs de ses propriétés, et en particulier pour ses bonnes propriétés mécaniques combinées à sa résistance à la corrosion, due à la formation d'une couche d'oxyde passive ( $\text{TiO}_2$ ) superficielle de quelques nm.

Les capacités mécaniques du titane et de ses alliages en font un matériau compétitif depuis les températures cryogéniques jusqu'à environ  $550^\circ\text{C}$ . Sa densité de l'ordre de  $4.5 \text{ g/cm}^3$ , qui le situe entre l'aluminium ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) et l'acier ( $7.9 \text{ g/cm}^3$ ), lui permet d'alléger les structures notamment dans le domaine aéronautique. Enfin, le titane est biocompatible d'où son utilisation en biomécanique lors de la fabrication des prothèses humaines. Toutefois, il présente un comportement assez médiocre en frottement (tribologie) et son prix reste élevé.

Les principales propriétés thermo-physiques et mécaniques du titane pur sont résumées en annexe 1. On constate qu'en l'absence d'éléments d'alliages, les propriétés et en particulier les propriétés mécaniques paraissent faibles. L'ajout d'éléments d'alliage ou le simple fait de changer la microstructure par changement de phase peuvent alors jouer un rôle important sur les paramètres du matériau.

Il est également important de souligner que l'élément titane est très réactif avec l'oxygène, ce qui le rend difficile à transformer à haute température sans le faire réagir. C'est pourquoi les différentes opérations de transformation à chaud ou d'usinage doivent être réalisées idéalement sous vide, ou dans des atmosphères protectrices, ce qui rend son usinage plus difficile.



**Figure 1-12 : Domaines d'utilisation des alliages de titane dans l'industrie (Joshi, 2006)**

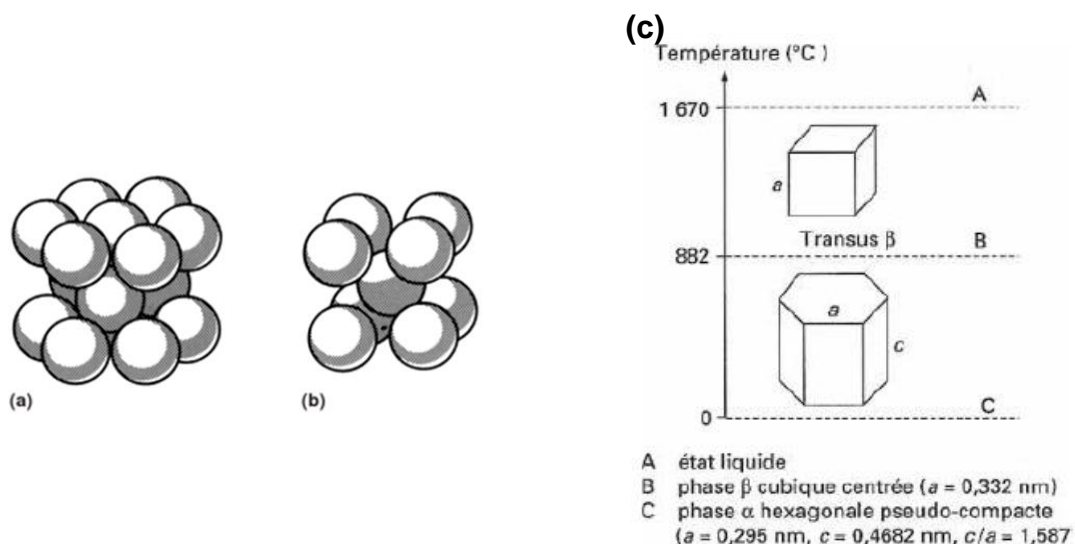
## 1.2 La métallurgie des alliages de titane

Le titane est un élément multi-phasé. Ses différentes phases d'équilibre à l'état solide sont rassemblées dans le Tableau 1-2. Il subit une transformation allotropique depuis une phase  $\alpha$  hexagonale compacte ( $a = 0.295 \text{ nm}$ ,  $c = 0.468 \text{ nm}$ ) thermodynamiquement stable à basse température vers une phase  $\beta$  cubique centrée ( $a = 0.332 \text{ nm}$ ) stable au-delà du transus  $\beta$  (Figure 1-13). L'une des spécificités de cette transformation allotropique  $\alpha \leftrightarrow \beta$  est l'absence de phénomènes de germination par diffusion (Gelas, 1983), donc l'absence de régénération possible lors des changements de phase, qui est à l'origine d'une certaine hérédité structurale du titane. La seconde spécificité provient de l'absence de durcissement lors de la transformation hors équilibre  $\beta \rightarrow \alpha'$ . Ces deux propriétés les différencient fortement des autres alliages et en particulier des aciers.

Les deux phases cristallographiques principales du titane sont toutefois la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$ . Concernant les alliages, on peut distinguer les éléments d'alliages alphagènes (Al, O, N), qui stabilisent la phase  $\alpha$ , augmentent la température du transus  $\beta$  et étendent le domaine de phase  $\alpha$ , des éléments bétagènes isomorphes (V, Nb ...) ou eutectoïdes (Fe, Cr ...) qui stabilisent la phase  $\beta$  dans le matériau. L'influence des différents éléments d'alliage est précisée dans le Tableau 1-3 (Aeby-Gautier, 2004).

Symbole de la phase :	Description :
$\alpha$	Forme allotropique basse température du titane avec une structure HCP; qui existe au-dessous du transus $\beta$
$\beta$	Forme allotropique haute température du titane avec une structure CC, la structure existe à basse température comme phase métastable dans des alliages hautement enrichis
$\alpha_2$	Ti <sub>3</sub> Al; Cette phase durcissante existe pour une large gamme de concentration de Al en solution, à partir de 8 % massique Al
$\beta_2$	Existe à haute température mais peut exister à basse température comme phase métastable
$\gamma$	TiAl s'étend sur une large gamme de concentration en Al
$\alpha'$	La phase hors équilibre en raison d'une transformation martensitique ; structure hcp
$\alpha''$	Martensite avec une structure orthorhombique
$\omega$	Forme allotropique à haute pression de titane avec une structure hexagonale.
$\beta'$	phases ayant une composition différente de la matrice; se produit à la suite d'une séparation de phases dans les alliages $\beta$ -stabilisés

**Tableau 1-2 : Récapitulatif des différentes phases allotropiques du titane (Matthew & Donachie, 2000)**



**Figure 1-13 : (a) Structure phase  $\alpha$  hexagonale compacte ; (b) Microstructure phase  $\beta$  cubique centrée (Matthew & Donachie, 2000) ; (c) Représentation des changements de phase du titane en fonction de la température (Aeby-Gautier, 2004)**

Eléments	Influence	Propriétés	Méthode
Al	$\alpha$ gène	Durcit la phase $\alpha$ et augmente le module d'Young Améliore la résistance et diminue la ductilité (rapport c/a augmente) Améliore la tenue en fluage Réduit la fragilisation par l'hydrogène (Al<7% pour limiter la formation de $Ti_3Al$ fragilisante)	substitution
V	$\beta$ gène	Améliore la ductilité mais diminue la tenue à l'oxydation.	substitution
O	$\alpha$ gène	Durcit la phase $\alpha$ Diminue la ductilité	insertion
H	$\beta$ gène	Pas d'influence sur les propriétés	insertion
C	$\alpha$ gène	Durcit la phase $\alpha$ Diminue la ductilité	insertion

**Tableau 1-3: Influence des principaux éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques (Aeby-Gautier, 2004)**

Malgré le nombre important de phases, les alliages de titane peuvent être classés en six catégories distinctes :

- *Les alliages  $\alpha$*

Constitués à 100% de phase  $\alpha$ , leur structure est hexagonale compacte (Figure 1-13). Cette phase est privilégiée par la présence d'éléments d'alliages alphagènes. C'est une phase stable présentant de bonnes propriétés mécaniques depuis les températures cryogéniques jusqu'à environ 550°C (Maisonneuve, 2006).

- *Les alliages quasi  $\alpha$*

Les alliages quasi  $\alpha$  sont des alliages dans lesquels on a rajouté une faible quantité de d'éléments bétagènes (1 à 2 %) (Joshi, 2006). Une faible fraction volumique (< 5 %) de phase  $\beta$  métastable reste alors présente dans la microstructure. Ces alliages possèdent une meilleure résistance mécanique que les alliages  $\alpha$ , à froid et à chaud.

- *Les alliages  $\alpha + \beta$*

Ces alliages sont constitués de 4 à 6 % d'éléments bétagènes (exemple : Ti-6Al-4V à 4 % V). Différents types de microstructures peuvent être obtenus en fonction des cycles thermo-mécaniques utilisés et du taux d'éléments bétagènes. De 5 % à 50 % en volume de phase  $\beta$  peut alors être présent dans la structure finale, avec des microstructures aciculaires ou en lattes, équiaxes ou colonnaires selon les conditions de mise en œuvre. Toutes ces combinaisons forment de nombreux alliages  $\alpha + \beta$  distincts, avec la possibilité de formation

d'une phase  $\alpha'$  de trempe lors d'un refroidissement rapide à partir de la phase  $\beta$  haute température.

- *Les alliages  $\beta$  métastables*

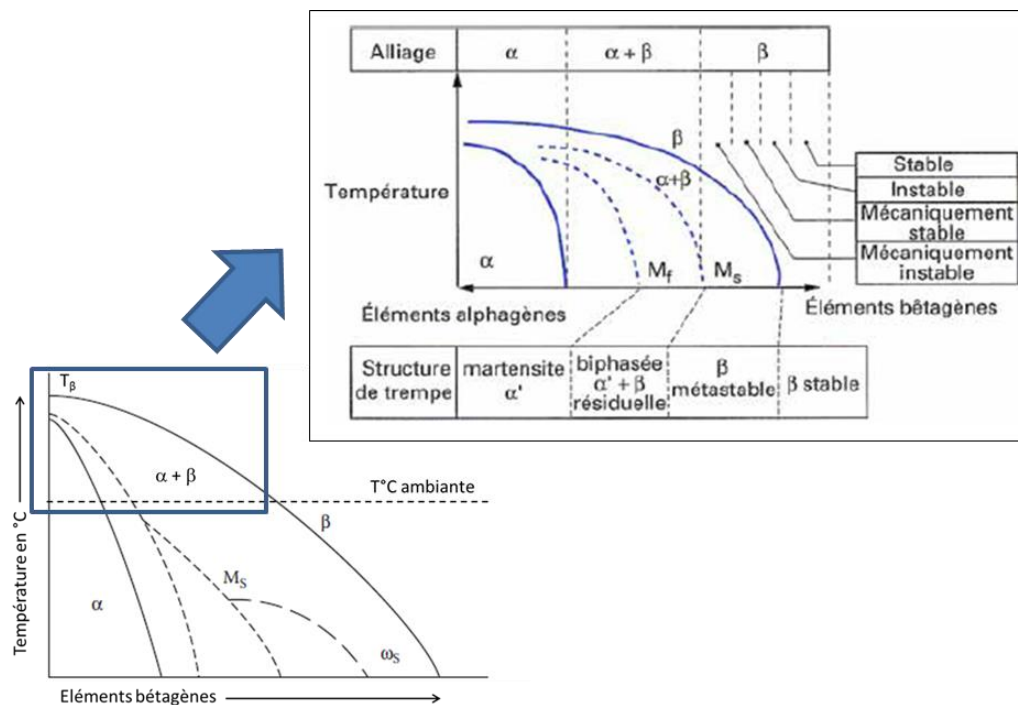
Les alliages  $\beta$  contiennent au moins 10 % d'éléments bétagènes qui entraînent la formation d'au moins 20 % en volume de phase  $\beta$ . Cette phase  $\beta$  peut être conservée à température ambiante ( $\beta$  métastable) lors d'un refroidissement rapide car la température de transformation martensitique  $M_s$  est inférieure à  $T_{amb}$ . Ces alliages métastables sont susceptibles d'évoluer vers une structure  $(\alpha + \beta)$  lors d'un traitement thermique ultérieur. Ils présentent une large palette de microstructures et propriétés mécaniques.

- *Les alliages  $\beta$*

Composés de 100% de phase  $\beta$ , les alliages  $\beta$  sont composés d'une grande quantité d'éléments bétagènes, en général plus de 30 %. Ils sont utilisés pour des applications nécessitant une grande résistance à la corrosion et une bonne tenue au feu.

Le dernier type d'alliages d'intermétalliques, à base de titane et d'aluminium ( $Ti_3Al$ ,  $TiAl$  ...), ne sera pas abordé dans cet état de l'art.

Le tracé du diagramme pseudo-binaire ( $\alpha + \beta$ ), Figure 1-14 permet d'identifier l'influence du pourcentage d'éléments bétagènes sur les températures de transformation de l'alliage (transus  $\beta$ , température de transformation  $\beta - \alpha'$  etc ...), et ainsi d'expliquer l'évolution des microstructures finales.



**Figure 1-14 : diagramme pseudo binaire  $\alpha+\beta$  (Aeby-Gautier, 2004)**

### 1.3 L'alliage Ti-6Al-4V

#### 1.3.1 Généralités

L'alliage Ti-6Al-4V ou TA6V est l'alliage de titane  $\alpha + \beta$  le plus répandu au monde dans tous les domaines industriels, sa composition chimique est donnée dans le Tableau 1-4.

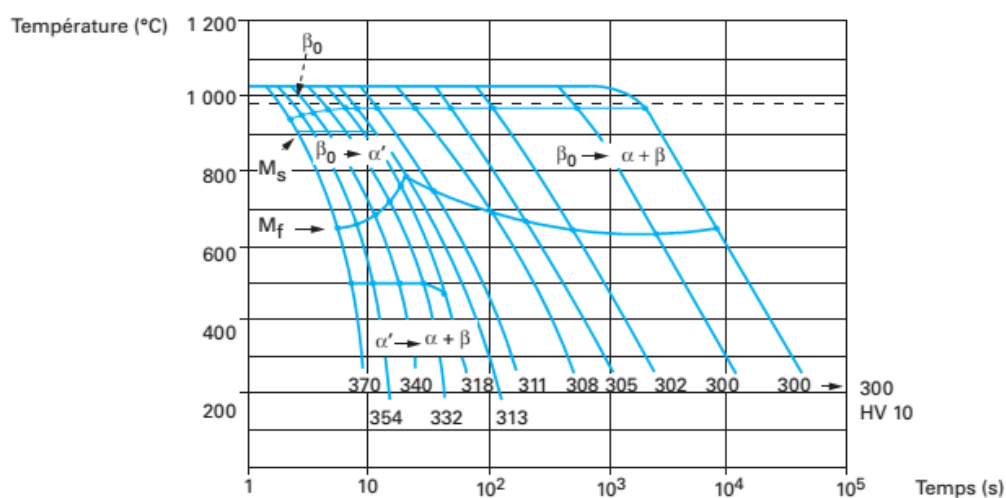
Elément	Al	V	C	Fe	O	N	Ti
% massique	6.0	4.0	< 0.08	< 0.30	< 0.14	< 0.07	Bal

**Tableau 1-4 : Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V (Aubert & Duval, 2010)**

Cet alliage a la particularité de combiner différents avantages tels qu'une dureté élevée, une bonne résistance mécanique jusqu'à des températures de l'ordre de 500 °C, et une bonne tenue à la corrosion. Cette combinaison de propriétés attractives est souvent retrouvée dans les alliages  $\alpha + \beta$ .

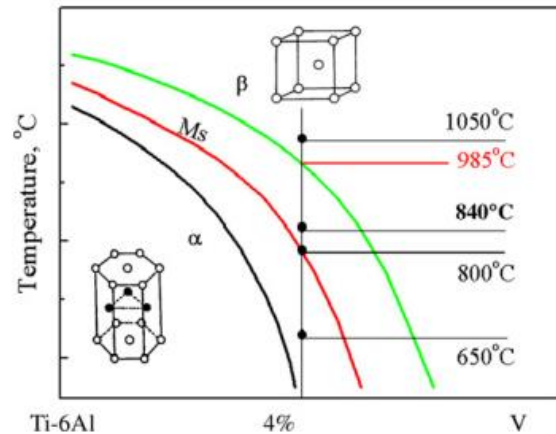
Le transus  $\beta$  (température de transformation  $\alpha \Rightarrow \beta$ ) du Ti-6Al-4V se situe à 980°C. Toutefois il a été montré dans (Maisonneuve, 2006) que cette température de transus dépend de l'histoire thermique du matériau, et en particulier de la vitesse de chauffage et de la vitesse de refroidissement. Ainsi pour des cinétiques rapides typiquement supérieures à 100 °C/s, le transus  $\beta$  peut s'élever jusqu'à 1050°C.

Les températures de début et fin de transformation  $\beta - \alpha'$  sont de l'ordre de 950°C et 650°C pour les cinétiques les plus rapides reportées sur un diagramme TRC (Figure 1-15), qui restent cependant sensiblement plus lentes (d'un facteur 10) que celles mises en œuvre avec les procédés laser utilisés dans cette thèse.



**Figure 1-15 : Diagramme TRC du Ti-6Al-4V (Transus  $\beta = 980$  °C)**

Le vanadium est l'élément qui stabilise la phase  $\beta$  à température ambiante, sa fraction volumique dans l'alliage conditionne donc les températures de transformation de phase du titane (Figure 1-16).



**Figure 1-16 : Illustration schématique de la transformation de phase  $\beta$  –  $\alpha$  pour le Ti-6Al-4V**

### 1.3.2 Cristallographie

Il existe des relations cristallographiques bien connues entre la phase  $\beta$  (cubique centrée) et la phase  $\alpha$  (hexagonale compacte). Trois relations d'orientations (de Burgers) sont généralement rencontrées (Tableau 1-5). Chaque maille cubique contenant 6 plans  $\{110\}_\beta$ , 12 cristaux  $\alpha$  d'orientations différentes (variants) peuvent être formés à partir d'une seule orientation  $\beta$  initiale. L'étude cristallographique de la phase  $\alpha$  permet d'obtenir 5 relations de désorientation entre paires de variant  $\alpha$  issus d'un même grain  $\beta$  (Tableau 1-6).

Burgers
$(0001)_\alpha \parallel (011)_\beta$
$[2\bar{1}10]_\alpha \parallel [1\bar{1}1]_\beta$

**Tableau 1-5: Relations d'orientation entre les phases  $\beta$  et  $\alpha$  (Vanderesse, 2008)**

Valeur numérique (°)	Valeur analytique	Axe de zone
10,529	$2 \left[ \pi/3 - \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) \right]$	$[0001]$
60	$\pi/3$	$[11\bar{2}0]$
60,832	$\cos^{-1}\left(\frac{2\sqrt{6}-1}{8}\right)$	$d_1$ à 80,97 ° de $\langle c \rangle$ dans le plan $(d_3, c)$
63,252	$\cos^{-1}\left(\frac{4\sqrt{6}+1}{24}\right)$	$d_2$ à 17,56 ° de $\langle a \rangle$ dans le plan $(a, c)$
90	$\pi/2$	$d_3$ à 5,26 ° de $\langle a \rangle$ dans le plan basal

**Tableau 1-6 : Relations de désorientation entre paires de variant issus d'un même grain  $\beta$ , modèle de Burgers (Vanderesse, 2008)**

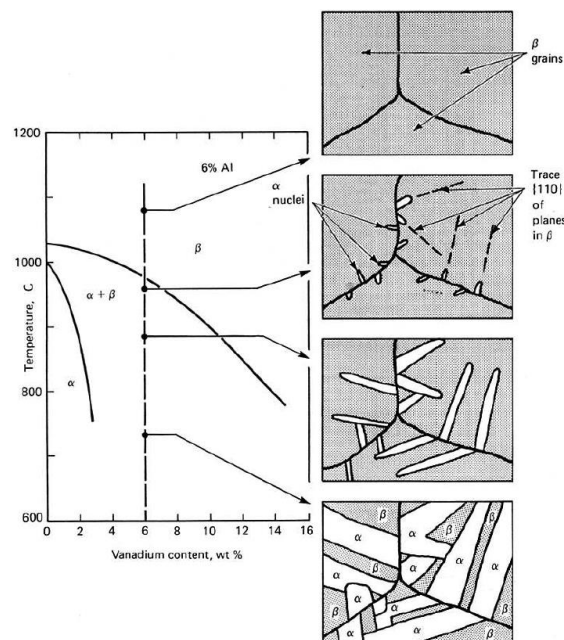


### 1.3.3 Microstructures

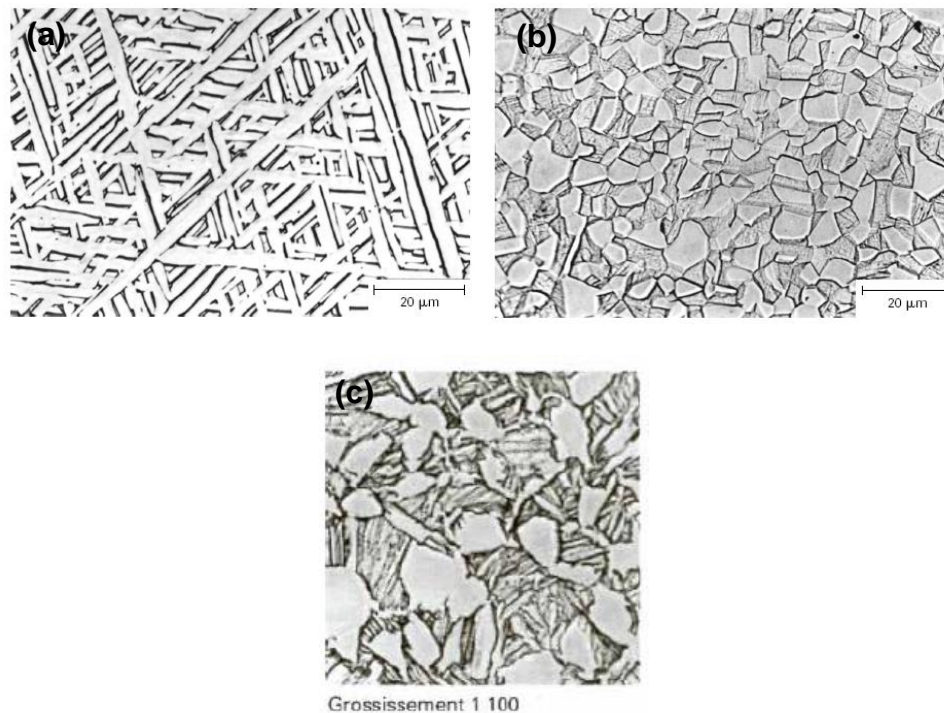
Le Ti-6Al-4V est un alliage biphasé de type  $\alpha + \beta$ . Les microstructures obtenues après solidification dépendent des vitesses de solidification et des traitements thermo-mécaniques subis par le matériau.

La Figure 1-17 présente les différentes étapes de solidification d'un alliage Ti-6Al-4V à vitesse modérée ( $< 1 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ). A suffisamment haute température, la phase  $\beta$  est prédominante, et c'est lors du refroidissement que la phase  $\alpha$  apparaît à partir des joints de grains  $\beta$  (avec des relations d'orientation cristallographiques particulières, la phase  $\alpha$  se formant généralement parallèle aux plans  $\{110\}$  de la phase  $\beta$  jusqu'à former une colonie de lamelles  $\alpha$  (possédant la même orientation cristallographique). La phase  $\beta$  se retrouve alors présente uniquement entre ces lamelles. Deux types de disposition des colonies et des lamelles sont alors identifiées : (1) en lamelles parallèles : colonies larges avec peu d'enchevêtrement des lamelles, (2) en vannerie : colonies fines avec des enchevêtrements nombreux des lamelles.

Le terme de microstructure de Widmanstätten peut être utilisé pour ces deux types de microstructure, même si la microstructure originale observée par Alois von Widmanstätten était du type vannerie (Vanderesse, 2008). L'alliage Ti-6Al-4V peut également présenter une microstructure équiaxe ou bimodale (phase  $\alpha$  équiaxe dans une matrice lamellaire  $\alpha + \beta$ ), plutôt présente après des traitements thermo-mécaniques, par déformation plastique et recristallisation, ou par traitement thermique dans le domaine  $(\alpha + \beta)$  (Gelas, 1983), (Figure 1-18).



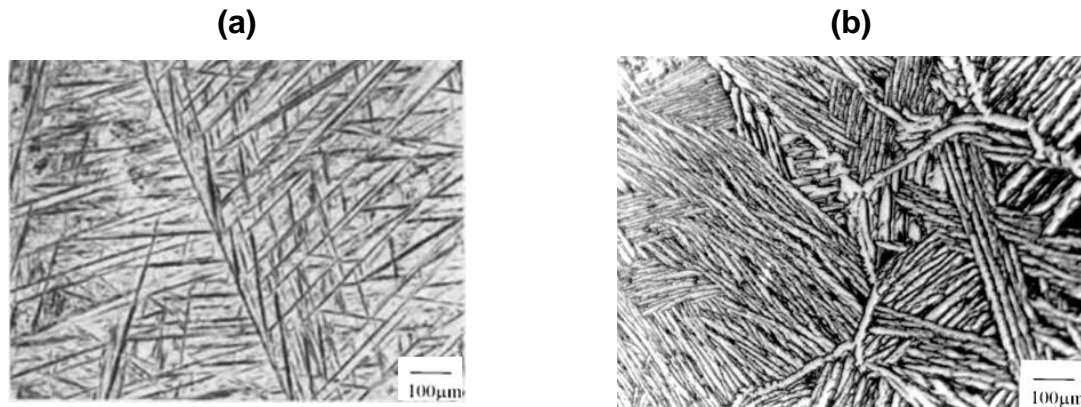
**Figure 1-17 : Formation d'une microstructure de Widmanstätten  $\alpha + \beta$  lors d'un refroidissement lent depuis le domaine  $\beta$**



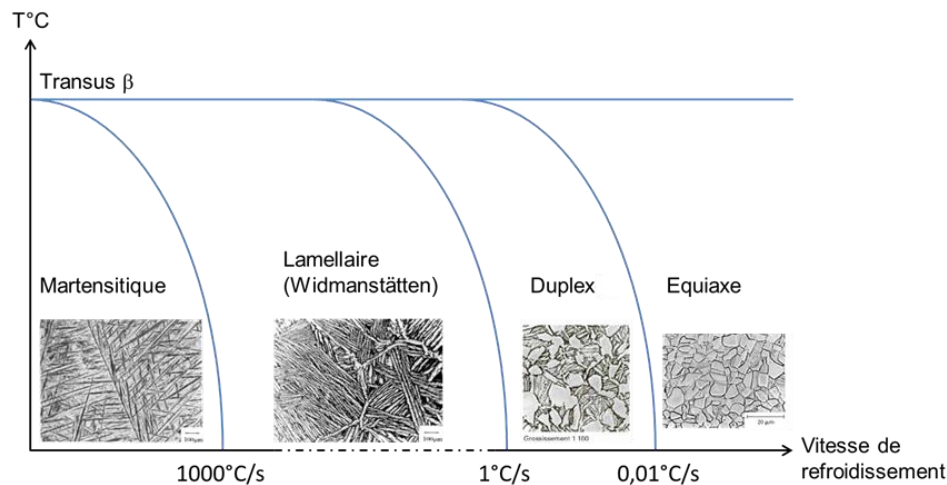
**Figure 1-18 : Différentes microstructures du Ti-6Al-4V : (a) lamellaire, (b) équiaxe, (c) duplex (Aeby-Gautier, 2004)**

Le Ti-6Al-4V contient peu d'éléments βagènes ce qui conduit à une température de transformation Martensitique  $M_s$  supérieure à la température ambiante, donc à la possibilité de former (pour  $T < M_s$ ) une microstructure de trempe  $\alpha'$  aciculaire à vitesse de refroidissement élevée (Figure 1-19 (a)), susceptible d'évoluer vers une microstructure  $\alpha$  (Figure 1-19 (b)) ou  $\alpha + \beta$  après revenu. Cette phase  $\alpha'$  hexagonale compacte, issue d'une transformation massive (sans diffusion) est cristallographiquement proche de la phase  $\alpha$  mais elle possède la même composition chimique que la phase  $\beta$ . Cette nouvelle phase  $\alpha'$  est difficilement observable en DRX, où les pics de Bragg sont légèrement élargis et décalés vers les grands angles.

Le passage d'une colonie ou d'une microstructure de type Widmanstätten à une structure martensitique, se produit généralement pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000 °C/min (Fizanne-Michel, 2014). Un résumé des relations entre les vitesses de refroidissement et les microstructures est présenté en Figure 1-20.



**Figure 1-19 : Microstructures du Ti-6Al-4V après refroidissement rapide, (a) structure  $\alpha'$  en aiguilles issue d'un refroidissement très rapide (b) microstructure de Widmanstätten  $\alpha$  en aiguilles (1 °C/s)**



**Figure 1-20 : Types de microstructures obtenues pour différentes vitesses de refroidissement. (Aeby-Gautier, 2004) (Maisonneuve, 2006) (Fizanne-Michel, 2014)**

#### 1.3.4 Modes de durcissement du Ti-6Al-4V

Comme sur la plupart des alliages de titane, la trempe, conduisant à la phase  $\alpha'$ , ne produit pas de durcissement significatif sur l'alliage Ti-6Al-4V. Le durcissement se produit lors de traitements thermiques par précipitation de la phase  $\alpha$  à partir de la phase  $\alpha'$  ou à partir de la phase  $\beta$  métastable. On notera ici que contrairement aux précipitations usuelles conduisant à la formation de composés intermétalliques, la phase précipitée est la phase  $\alpha$  d'équilibre.

L'état de durcissement du Ti-6Al-4V dépend alors à la fois des conditions de trempe (durée et température de mise en solution et cinétique de refroidissement, qui vont jouer sur la proportion de phase  $\alpha'$  ou  $\beta$  métastable), et des traitements thermiques ultérieurs favorisant le retour vers des phases  $\alpha + \beta$  généralement plus dures.

Pour ce qui concerne les duretés relatives des phases  $\alpha'$  de trempe ou  $\alpha + \beta$  de trempe + revenu, les avis sont partagés, certains auteurs considérant que la phase  $\alpha'$  est moins dure que la phase  $\alpha$  car elle solubilise moins d'interstitiels (C, N, O) et d'autres auteurs prétendant le contraire.

Enfin, la présence d'oxygène, de carbone ou d'azote en solution solide diminue fortement la ductilité des alliages de titane et en particulier du Ti-6Al-4V (Ogden & Jaffee, 1955)

### 1.3.5 Propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V

Les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-6Al-4V dépendent de l'histoire thermo-mécanique du matériau (Tableau 1-7). Les éléments d'alliages présents dans le Ti-6Al-4V ont également une influence notamment sur le module d'Young du matériau, les éléments alphas tendent à augmenter le module alors que les éléments betagènes le réduisent. (Maisonnette, 2006).

Le Ti-6Al-4V conserve des bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C – 450°C (Figure 1-21) au-delà desquelles elles chutent (Tableau 1-8).

Par ailleurs, le Ti-6Al-4V présente une sensibilité assez marquée à la vitesse de déformation sur toute la gamme de température (Figure 1-22), avec des limites d'élasticité qui passent de 1000 MPa à 1400 MPa (+ 40 %) entre des vitesses de sollicitation quasi-statiques ( $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) et dynamiques ( $2000 \text{ s}^{-1}$ ).

	<b>R<sub>p0.2</sub> (MPa)</b>	<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	<b>A %</b>
<b>Trempe+revenu</b>	1050	1150	12
<b>Recuit</b>	800	900	15

**Tableau 1-7 : Propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V à température ambiante pour différents états de traitement thermique (AFNOR, 2002)**

<b>Température</b>	<b>20°C</b>	<b>150°C</b>	<b>260°C</b>	<b>370°C</b>
<b>R<sub>m</sub> (MPa)</b>	896	845	758	690
<b>R<sub>p0.2</sub> (MPa)</b>	827	724	641	565
<b>A%</b>	10	16	17	18
<b>E (GPa)</b>	110			90

**Tableau 1-8 : évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température (RMI Titanium Company, 2000)**

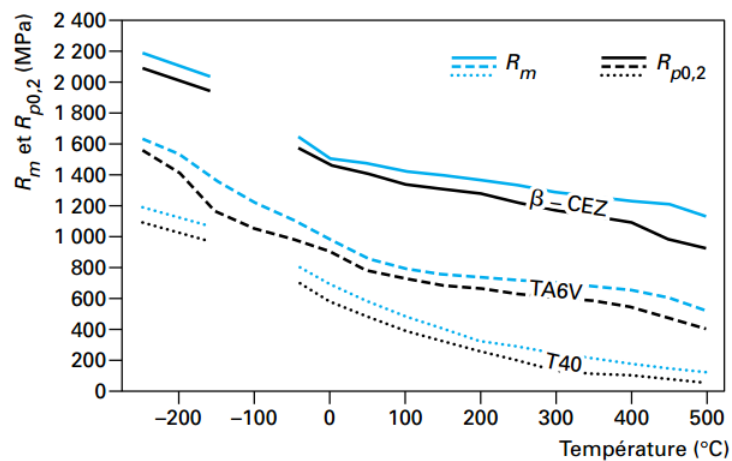


Figure 1-21 : Comportement des alliages de titane (Combres, 1999)

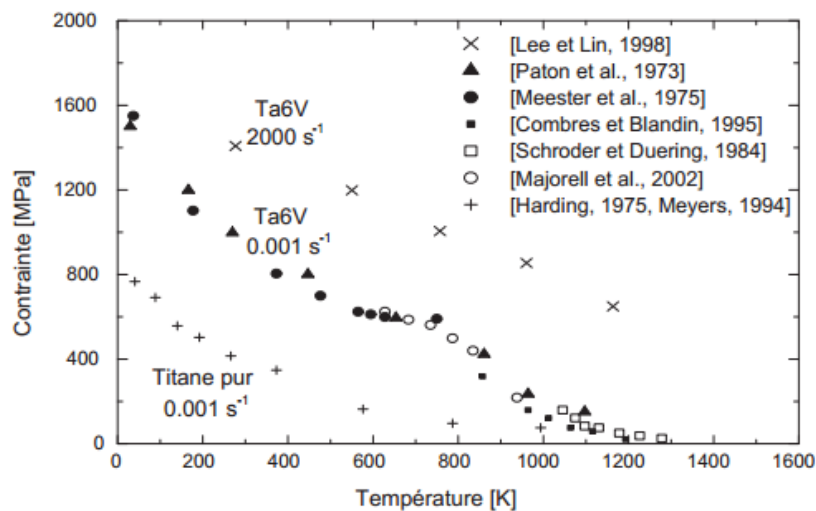


Figure 1-22 : Evolution de la limite d'élasticité du Ti-6Al-4V en fonction de la température pour deux vitesses de déformation. (Boidin, 2005)

Enfin, la résistance au fluage de l'alliage Ti-6Al-4V est régie par la résistance au fluage de la phase  $\alpha$  car le Ti -  $\alpha$  possède un coefficient de diffusion 1000 fois plus faible que le Ti -  $\beta$ . (Aeby-Gautier, 2004).

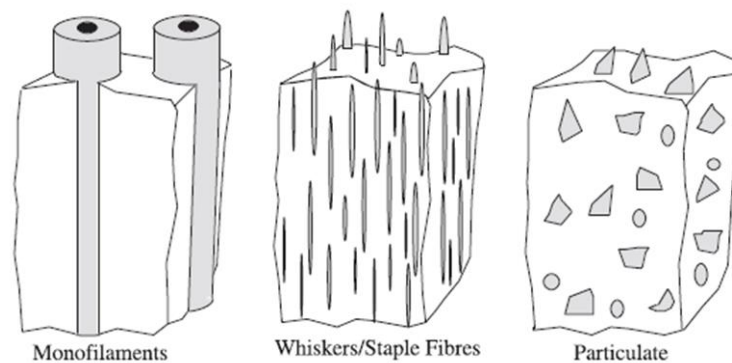
## 2 LES COMPOSITES A MATRICE METALLIQUE (CMM)

### 2.1 Généralités sur les CMM

Un composite est un matériau composé d'au moins deux phases différentes (une matrice et un renfort). Ses propriétés sont différentes de celles de chacune de ses phases. Les composites peuvent être répartis en trois catégories : les composites à matrice polymère (CMP), les composites à matrices métalliques (CMM) et les composites à matrice céramique (CMC) (Dermarkar, 1990) (Kelly & Zweben, 2000).

Les composites à matrice métallique massifs développés depuis maintenant plusieurs années, ont généralement pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice (alliages) qui les composent, ou d'augmenter la température d'utilisation du matériau. Différents types de matrice sont mises en œuvre, comme par exemple les matrices à base d'aluminium, de fer, de nickel ou, dans le cadre de cette étude, à base de titane. La matrice peut alors être renforcée par trois types de renforts (Figure 1-23) :

- des fibres longues,
- des whiskers (microfibres allongées),
- des particules plus ou moins anguleuses.



**Figure 1-23 : Les trois types de renforts d'un CMM (Kelly & Zweben, 2000)**

Historiquement, les premiers renforts utilisés étaient des fibres longues à base de carbone ou de SiC, ce qui pouvait constituer une fragilité pour les matériaux en raison de la dilatation thermique différentielle de la matrice et des renforts. Les fibres devaient alors être revêtues via un processus lourd à mettre en place. C'est pour cette raison que les composites à renforts particuliers ont été étudiés. Ils se sont révélés être d'excellents renforts, également beaucoup moins chers et plus faciles à mettre en œuvre que les CMM à fibres longues. Les CMM à particules (CMM<sub>p</sub>) possèdent toutefois une ductilité très faible ce qui les rend vulnérables à la fatigue et réduit leur ténacité. Enfin, les CMM<sub>p</sub> peuvent, lors de leur

élaboration, présenter différents défauts, parmi lesquels: des porosités, des couches d'oxyde en surface, la formation d'intermétalliques aux interfaces, et un manque d'homogénéité dans la distribution des particules.

Avantages des CMM	Inconvénients des CMM par rapport aux alliages métalliques simples.
<ul style="list-style-type: none"><li>- Rigidité (Module d'Young) élevée</li><li>- Bonnes propriétés à chaud</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Coût élevé</li><li>- Technologie relativement récente (immature dans certain cas)</li><li>- Procédé de fabrication pouvant être complexe (cas des fibres)</li><li>- Expérience du matériau en service limitée</li></ul>

**Tableau 1-9 : Avantages et inconvénients des Composites à matrice métallique (Kumar, 2008)**

Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les CMM à renforts particuliers (CMM<sub>p</sub>) qui ont fait l'objet de notre étude expérimentale.

## 2.2 Types de renforts particuliers et modes d'élaboration classiques des CMM<sub>p</sub>

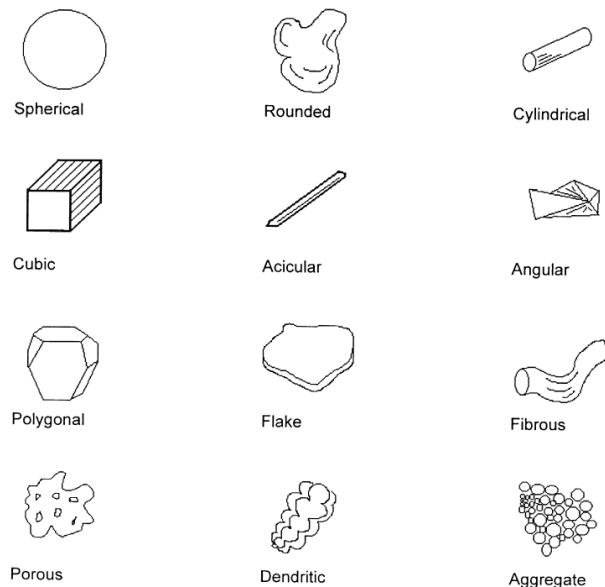
Lors de l'élaboration des CMM<sub>p</sub>, les renforts particuliers peuvent présenter différentes morphologies en fonction du matériau, de sa structure cristallographique ou du procédé utilisé (Figure 1-24).

L'élaboration d'une pièce en CMM<sub>p</sub> n'est pas facile car les procédés de mise en forme à l'état solide usent prématurément les outils de coupe en raison de la dureté élevée des composites, ce qui augmente significativement les coûts de production. Les procédés d'élaboration et de mise en forme directe par métallurgie des poudres, ou à l'état liquide ou semi-liquide sont donc mis en avant.

L'élaboration par métallurgie des poudres de CMM<sub>p</sub> est surtout spécifique de par la préparation des poudres : les poudres métalliques et les renforts sont mélangées ou parfois broyées puis pré-compactés à froid, avant le frittage à chaud sous pression (HIP par exemple). Ces procédés permettent, en travaillant sous atmosphère contrôlée avec des métaux très réactifs comme le titane, d'éviter de passer par une fusion totale et donc d'éviter les problèmes de changement de microstructure liés à la solidification. Ces procédés sont cependant coûteux et lents.

La fonderie est le procédé de mise en forme des CMM<sub>p</sub> le plus développé et utilisé par les industriels. Il est économique, reproductible et permet de réaliser des grandes séries. Le métal est porté à l'état liquide, est agité par un mélangeur pendant l'introduction des renforts particuliers, puis coulé en lingots. La mise en forme se fait le plus souvent par moulage ou

injection du lingot refondu ou par déformation plastique (extrusion ou forgeage). Des préformes peuvent également être utilisées, le métal liquide de la matrice étant alors injecté sous pression dans la préforme.



**Figure 1-24 : Différentes morphologies de renforts particuliers (Kelly & Zweben, 2000)**

## 2.3 Propriétés mécaniques des CMM à renforts particuliers

Les propriétés des CMM particuliers sont contrôlées par la nature, la taille, la forme et la fraction volumique des renforts utilisés, mais également par la cohérence cristallographique de l'interface entre la matrice et le renfort. L'optimum des propriétés mécaniques à froid ou à chaud est alors obtenu lorsque les particules de céramique sont fines, thermiquement et chimiquement stables et dispersées uniformément dans la matrice.

### 2.3.1 Généralités

Plusieurs modes de renforcement peuvent cohabiter dans un CMM. Hormis les propriétés spécifiques de la matrice et sa microstructure, ces modes de durcissement sont étroitement liés au type de renfort, à leur distribution, leur taille et leur géométrie.

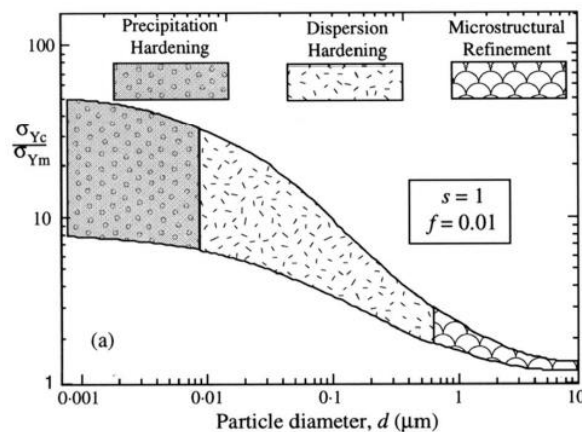
Les principaux modes de renforcement et de durcissement recensés sont :

- un transfert de charge de la matrice vers les renforts particuliers favorisé par des interfaces cohérentes: les renforts supportent alors une contrainte mécanique supérieure à celle de la matrice,
- une concentration de dislocations aux interfaces métal/renfort,



- un effet d'affinement de la microstructure de la matrice (les renforts qui dépassent la taille critique favorisent la germination de grains métallurgiques) favorisant une augmentation de la limite d'élasticité (loi de Hall-Petch),
- un durcissement structural par précipitation de fines particules plus ou moins cohérentes cristallographiquement avec la matrice.

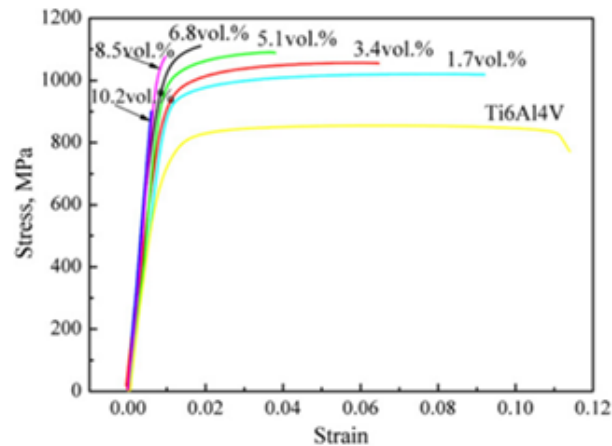
Outre l'effet de transfert de charge, les modes de renforcement de la matrice dépendent essentiellement de la taille des renforts particuliers (Figure 1-25). Pour des particules de taille nanométriques, le mode de renforcement (maximal) s'apparente à un durcissement structural par précipitation, comme par exemple dans le cas des alliages ODS durcis par précipitation d'oxydes. Pour des particules plus grosses ( $> 1 \mu\text{m}$ ), l'affinement de la microstructure est prépondérant.



**Figure 1-25 : Influence de la taille des renforts sur le renforcement d'une matrice métallique (Kelly & Zweben, 2000)**

### 2.3.2 Influence du taux de renforts

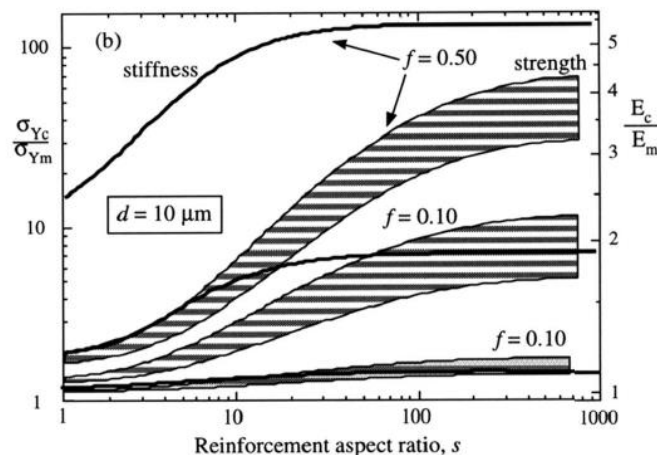
A titre d'exemple, la Figure 1-26 traduit l'influence de la fraction volumique des renforts TiB sur les propriétés mécaniques en traction d'un composite Ti-6Al-4V / TiB. Les résultats montrent une augmentation constante du module d'Young avec la fraction volumique de renfort, mais une saturation des contraintes à rupture (autour de 1100 MPa pour 6.8 vol. %), et surtout une réduction constante de l'allongement à rupture par rapport à la matrice Ti-6Al-4V. Il semble donc exister dans ce cas une fraction volumique "idéale" (3 à 5 %) correspondant à un optimum entre l'élévation de la contrainte à rupture et du module d'Young et le maintien d'un certain degré de ductilité.



**Figure 1-26 : Courbes de traction obtenues pour un composite TiB / Ti-6Al-4V en fonction de la fraction volumique du renfort TiB (Huang & al., 2013)**

### 2.3.3 Influence de la taille et de la géométrie des renforts

Le rapport d'aspect (= longueur / largeur des particules) est un paramètre important pour un matériau composite. On constate que plus ce rapport est grand et plus la résistance du matériau est élevée. Ainsi la résistance la plus élevée pour un CMM<sub>p</sub> est censée être obtenue pour des particules-whiskers ayant un fort rapport d'aspect, une taille nanométrique et une répartition (orientation) aléatoire. La Figure 1-27 représente la limite d'élasticité et le module d'Young  $E$  adimensionnés (divisés par celui de la matrice sans renforts) en fonction de la fraction volumique  $f$  et du rapport d'aspect  $s$  du renfort. Les limites d'élasticité et les modules d'Young maximum sont obtenus pour des rapports d'aspect élevés compris entre 20 (pour les modules) et 200 (pour les limites d'élasticité). De plus, plus le rapport d'aspect est important, plus l'écart type augmente.

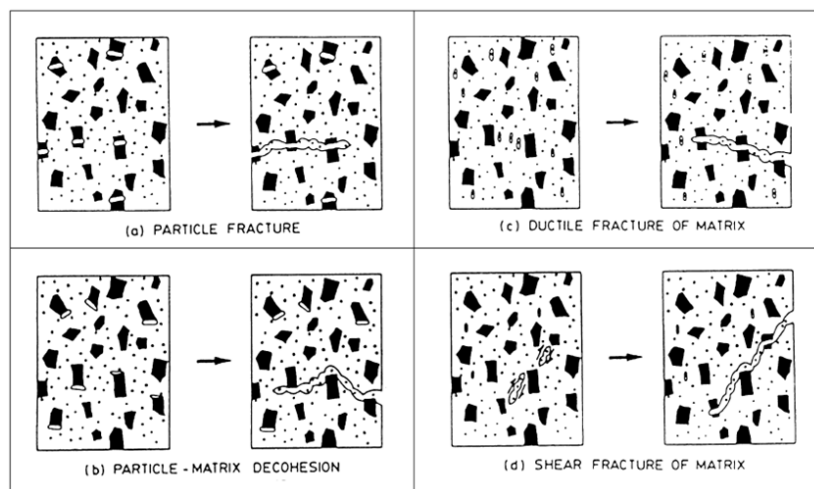


**Figure 1-27 : Propriétés mécaniques en fonction du rapport d'aspect  $s$  et du taux de renforts  $f$  (Kelly & Zweben, 2000)**

### 2.3.4 Mode de rupture des CMM particulières

Quatre modes de rupture pour les composites à renforts particuliers ont été identifiés par (Wang & al., 2015) sur des composites Ti - TiB : (1) une rupture amorcée par fissuration des particules, (2) une rupture amorcée par décohésion entre les particules et la matrice, (3) une rupture ductile de la matrice, (4) une rupture de la matrice par cisaillement.

Le passage d'un mode de rupture à un autre dépend de différents paramètres comme la taille et la morphologie des particules, la qualité des interfaces matrice / renforts, la ductilité de la matrice etc....



**Figure 1-28 : Mode de rupture des CMM<sub>p</sub>, (a) rupture des particules, (b) décohésion particule/matrice, (c) rupture ductile de la matrice, (d) rupture par cisaillement de la matrice**

### 2.3.5 Modélisation analytique des propriétés mécaniques des CMM

Différents modèles analytiques ont été proposés pour calculer les propriétés mécaniques d'un composite à matrice métallique (CMM) à partir de ses constituants et des différentes contributions au renforcement de la matrice. Dans ce qui suit nous distinguerons la prédiction des modules d'Young de celle des limites d'élasticité.

#### 2.3.5.1 Modules d'Young des CMM

Une première approche peut consister à utiliser une simple loi des mélanges modifiée pour estimer les propriétés des CMM (Villar & Masounave, 1996). Cependant cette loi n'a pas de fondement théorique. Elle est donc à utiliser avec prudence. Elle fournit des résultats acceptables si le contraste mécanique des phases est faible. Cette approche considère essentiellement l'effet de la fraction volumique de renfort  $\varphi_r$  (Eq 1-1) et des contributions additionnelles comme celles des variations de propriétés intrinsèques de la matrice  $P_{mat}$ , des

propriétés des interfaces  $P_{int}$ , ou des contraintes résiduelles  $P_{cont}$ . Cette approche peut être utilisée pour le calcul des modules d'Young mais également d'autres propriétés (résistance à la traction, dureté, propriétés thermiques...).

$$\varphi_r = \frac{V_r}{V_c} \quad \text{Eq 1-1}$$

$$P_c = (P_m \times \varphi_m + P_r \times \varphi_r) + P_{mat} + P_{int} + P_{cont} \quad \text{Eq 1-2}$$

Avec  $P_c$  : propriété étudiée pour le composite,  $P_m$  : propriété considérée de la matrice,  $\varphi_m$ ,  $\varphi_r$  : fraction volumique de la matrice et du renfort ( $\varphi_m + \varphi_r = 1$ ),  $P_{mat}$ ,  $P_{int}$ ,  $P_{cont}$  : variations de propriétés liées à la matrice, à l'interface et aux contraintes résiduelles.

Le modèle de Halpin-Tsai (Gorsse & al., 2003) (Tjong & al., 2008) permet de calculer les modules d'Young longitudinaux  $E_{CL}$  et transverses  $E_{CT}$  dans le cas d'un composite anisotrope renforcé par des fibres courtes orientées, en prenant en considération leur rapport d'aspect ( $l/d$ , avec  $l$  = longueur et  $d$  = diamètre).

$$E_{CL} = \frac{1+2(l/d)\eta_L V_f}{1-\eta_L V_f} E_m \quad \text{Eq 1-3}$$

Avec

$$\eta_L = \frac{E_{f,L} - E_m}{E_{f,L} + 2(l/d)E_m} \quad \text{Eq 1-4}$$

$$E_{CT} = \frac{1+2\eta_T V_f}{1-\eta_T V_f} E_m \quad \text{Eq 1-5}$$

Avec

$$\eta_T = \frac{E_{f,T} - E_m}{E_{f,T} + 2E_m} \quad \text{Eq 1-6}$$

### 2.3.5.2 Limite d'élasticité des CMM

Des modèles analytiques utilisent les différentes contributions suivantes pour calculer les contraintes d'écoulement plastique dans le cas des composites à renforts sphériques (particules) ou allongés (whiskers) : (1) l'affinement de la microstructure et l'effet de la taille de grain (loi de Hall-Petch), (2) le durcissement en solution solide, (3) la contribution des renforts particuliers, intégrant entre autres les mécanismes d'ancrage des dislocations (Orowan), et les gradients de déformation entre matrice et renforts et (4) la contribution des renforts en aiguilles (whiskers). Un exemple de modèle mécanique est donné par (Wang & al., 2015) (Eq 1-7).

$$\sigma_y = \sigma_0 \left(1 + \frac{\Delta\sigma_{HP}}{\sigma_0}\right) \left(1 + \frac{\Delta\sigma_S}{\sigma_0}\right) \left(1 + \frac{\Delta\sigma_{renfP}}{\sigma_0}\right) \left(1 + \frac{\Delta\sigma_{renfW}}{\sigma_0}\right) \quad \text{Eq 1-7}$$

Les différents composants de cette équation sont détaillés ci-dessous.

(1) Affinement de la microstructure - effet de la taille des grains (loi de Hall-Petch) :

$$\Delta\sigma_{HP} = \frac{K}{\sqrt{\lambda_c}} \quad \text{Eq 1-8}$$

Avec :  $K$  : constante matériau,  $\lambda_c$  : Taille des colonies  $\alpha$ .

(2) Durcissement en solution solide (dépendant du % d'éléments alliés en insertion dans la maille cristallographique) :

$$\Delta\sigma_S = \frac{1}{\sqrt{3}} m_T \frac{1}{2(1+\nu)} E_m \eta^{3/2} (C)^{1/2} \quad \text{Eq 1-9}$$

Avec :  $m_T$  : facteur de Taylor,  $\nu$  : coefficient de Poisson,  $E_m$  : module d'Young de la matrice, Changement des paramètres de maille :  $\eta = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta c}$ ,  $a$  : paramètre de maille,  $C$  : fraction atomique de l'élément en solution.

(3) Contribution des renforts particuliers :

$$\Delta\sigma_{renfP} = \sigma_{0,2m} \left[ \left( 1 + 0,5 V_{renfP} \right) \left( 1 + \frac{\sqrt{(\Delta\sigma_{Or})^2 + (\Delta\sigma_{geo})^2}}{\sigma_{0,2m}} \right) - 1 \right] \quad \text{Eq 1-10}$$

Avec :  $\sigma_{0,2m}$  : contrainte à 0,2 % de déformation plastique (matrice),  $V_{renfP}$  : fraction volumique de renfort,  $\Delta\sigma_{Or}$  : ancrage des dislocations mécanisme d'Orowan,  $\Delta\sigma_{geo}$  : gradient de contrainte et déformation entre la matrice et les renforts.

Mécanismes d'Orowan (ancrage des dislocations par des petites particules uniformément réparties) :

$$\Delta\sigma_{Or} = \frac{0,13 G_m b \ln\left(\frac{d_{renfP}}{2b}\right)}{d_{renfP} \left[ (2V_{renfP})^{-1/3} - 1 \right]} \quad \text{Eq 1-11}$$

Avec :  $G_m$  : module de cisaillement de la matrice,  $b$  : vecteur de burgers,  $d_{renfP}$  : diamètre de la particule.

Gradient de déformation :

$$\Delta\sigma_{geo} = \xi G_m \sqrt{V_{renfP} \varepsilon b / d_{renfP}} \quad \text{Eq 1-12}$$

Avec :  $\xi$  : facteur géométrique ( $\approx 0,4$ ),  $\varepsilon$  : contrainte appliquée à la matrice métallique.

(4) Spécificité des renforts en aiguilles :

Le type de contribution ci-dessous intègre principalement le rapport d'aspect  $l/d$  des aiguilles.

$$\Delta\sigma_{renfW} = \sigma_{0,2m} 0,5 V_f \frac{l}{d} \omega_0 \quad \text{Eq 1-13}$$

Avec :  $V_f$  : fraction volumique de renfort 2,  $l/d$  : rapport d'aspect ( $L/d$ ),  $\omega_0$  : facteur d'orientation (= 0,27 quand la répartition est aléatoire).

Ces différentes formules, appliquées au cas d'un composite à matrice titane renforcé par des TiB, donnent des ordres de grandeur des différentes contributions au renforcement (Wang & al., 2015). Il apparaît alors que les principales contributions sont attribuées à l'effet de taille ( $\approx 25\%$  de  $\sigma_y$ ) et majoritairement au durcissement en solution solide ( $\approx 50\%$  de  $\sigma_y$ ).

### 3 LES COMPOSITES A MATRICES TITANE (CMTi)

#### 3.1 Généralités sur les CMTi

Les premières études sur les CMTi datent de plus de 30 ans, essentiellement à travers le couple Ti / fibres longues de SiC. Depuis, les études sur les CMTi se sont concentrées sur les renforts particuliers, qui présentent moins de difficultés techniques de mise en œuvre. Les critères visés pour les CMTi sont la combinaison d'un matériau léger, présentant de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante et à chaud (jusqu'à 600°C), soit en volume, soit dans le cadre de son utilisation comme revêtement anti-usure.

Si dans la littérature, plusieurs alliages de titane  $\alpha + \beta$  (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-3Al-2.5V) ou  $\alpha$  (Ti-6Al-2Zr-Mo) ont été utilisés comme matrice pour des CMTi, la plupart des études sur le sujet ont utilisé le Ti-6Al-4V.

#### 3.2 Les principaux renforts particuliers utilisés dans les CMTi

Le tableau ci-dessous (Tableau 1-10) présente les principaux types de renforts utilisés dans les CMTi avec leurs propriétés thermo-physiques et mécaniques. Parmi ces différents renforts, les TiB et TiC ont fait l'objet du plus grand nombre d'études.

Symbole	T°C fusion	E moyen (GPa)	Densité	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	Dureté (HV)
TiB	2500 °C	550	4,38	8.6	1600
TiB <sub>2</sub>	2970 °C	540	4,52	7.8	3400
TiC	3800 °C	450	4,94	7.4 – 8.8	3200
TiN	2930 °C	600	5,22	9.4	2300
B <sub>4</sub> C	2450 °C	440	2,50	5.6	3000
ZrB <sub>2</sub>	3245 °C	490	6,17	7.1	2300
WC	2830 °C	670	15,7	3.9	2200
SiC	2750 °C	460	3,18	5.2	2500
Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1800 °C	380	6,6	NC	2280

**Tableau 1-10 : Propriétés des principaux renforts utilisés dans les CMTi (Ravi Chandran & al., 2004)  $\alpha$  = coefficient de dilatation thermique**

### 3.2.1 Critères de choix des renforts

- Affinité chimique, compatibilité thermique renfort-matrice, densité

L'un des critères les plus importants est la bonne compatibilité chimique entre le renfort et la matrice. Ainsi, pour un composite à matrice titane il est préférable de choisir des renforts comportant du Bore ou du Carbone car ces deux éléments ont une bonne affinité chimique avec le titane notamment à *haute* température, contrairement par exemple au silicium.

La bonne compatibilité chimique implique généralement une bonne mouillabilité entre le renfort et la matrice. De ce paramètre peut dépendre la tenue mécanique du composite à chaud et à froid (Aeby-Gautier, 2004). Il est directement lié aux tensions d'interface (matrice liquide) / (renfort solide), et son origine peut être topographique ou chimique.

La compatibilité thermique passe par une faible différence de coefficient de dilatation  $\alpha$  entre matrice et renforts. Ainsi, une forte différence de coefficient  $\alpha$  ou de module d'Young E entraîne généralement la formation de contraintes thermiques de traction dans la matrice environnant les renforts qui peuvent être approximées par la formule suivante (Eq 1-14).

$$\sigma = \frac{E \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha}{(1-\nu)} \quad \text{Eq 1-14}$$

Enfin, l'utilisation de renforts ayant une densité trop importante comme le carbure de tungstène serait pénalisant dans des CMTi car il augmenterait de façon disproportionnée la masse des structures élaborées.

- *Morphologie et taille du renfort*

Les critères de morphologie et de taille concernent à la fois: (1) les composés initiaux utilisés pour réaliser le renfort par voie in situ (via une réaction chimique) ou ex situ (par injection directe du renfort), et (2) le renfort final dans le composite.

On rencontre ainsi trois géométries principales de renforts particulières dans un composite :

- globulaire,
- dendritique,
- en aiguille.

Chacune de ces géométries présente des avantages et des inconvénients généralement liés à leur taille. De manière générale, plus les renforts finaux sont de taille importante, plus le matériau se comporte de façon hétérogène lors de la déformation plastique, faisant ainsi chuter les propriétés globales, et en particulier la ductilité. Comme mentionné précédemment, des rapports d'aspect importants (cas des whiskers) sont également un facteur d'amélioration du comportement mécanique. L'orientation des renforts est un paramètre à considérer. Si les aiguilles ou whiskers sont parallèles, le comportement effectif devient fortement anisotrope.

- *Coût*

Le coût du renfort est un paramètre à prendre en compte. En effet, si la mise en œuvre d'un procédé d'élaboration innovant (la fabrication directe par exemple) permet de réduire le volume de matériau utilisé pour réaliser une pièce finie, on comprend bien que l'utilisation d'un renfort rare et onéreux serait un non-sens.

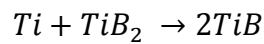
### 3.2.2 *Le borure de titane TiB*

Le borure de titane est l'un des renforts les plus adaptés aux CMTi. Il présente en effet d'excellentes propriétés d'interface avec la matrice titane mais également une densité et un coefficient d'expansion thermique identiques à ceux du titane pur ( $8.3$  à  $8.9 \text{ K}^{-1}$ ), qui limite les contraintes thermiques lors de la solidification. Il possède également un module d'Young important de l'ordre de  $550 \text{ GPa}$  qui améliore celui du composite résultant.

L'utilisation de bore pur dans l'élaboration du composite Ti / TiB est une solution envisageable, mais les coûts élevés de la poudre au kilo ( $\approx 3500 \text{ €/kg}$ ) nous montrent que ce n'est pas une voie industrialisable. On préférera alors de la poudre de  $\text{TiB}_2$  ( $\approx 1900 \text{ €/kg}$ ).

Le diagramme de phase binaire (Ti - B) (Figure 1-29) permet de comprendre pourquoi la phase  $\text{TiB}_2$  est moins stable au contact de la solution (Ti) que la phase TiB, à température ambiante, et pour des faibles proportions de bore ( $< 20 \text{ \%}$  en masse). C'est pour cette raison que l'on observe une réaction de décomposition du  $\text{TiB}_2$  du type :





Eq 1-15

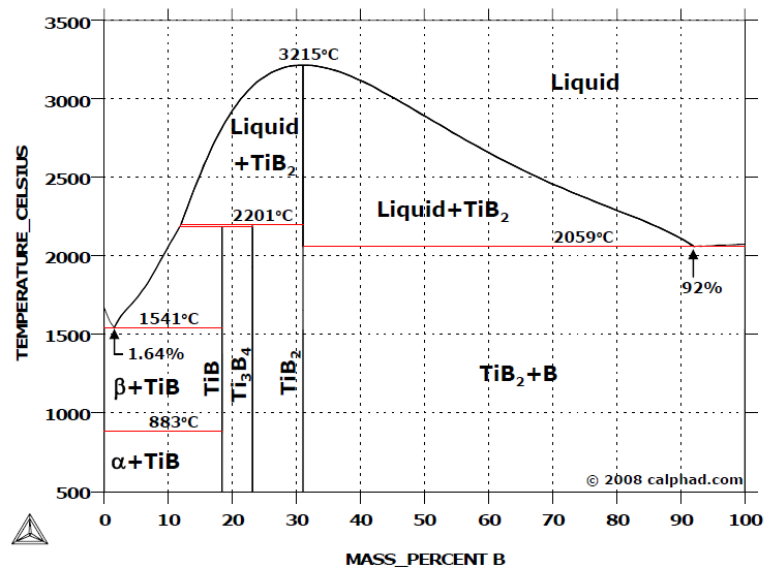


Figure 1-29 : Diagramme de phase binaire du système Ti - B.

Dans toutes les références (Gorsse & al., 2003) ; (Banerjee & al., 2005) ; (Banerjee & al., 2004) ; (Wang & al., 2008) et quel que soit le mode d'élaboration du composite utilisé, il présente une microstructure en aiguille, avec des rapports d'aspect variables (Figure 1-30). Ces aiguilles sont orientées suivant l'axe [010] (TiB : structure orthorhombique  $a = 6.12$ ,  $b = 3.06$  et  $c = 4.56$  Å). La croissance plus ou moins aisée suivant cette même direction a une incidence sur la longueur des aiguilles et la croissance suivant les directions [100] et [001] a une incidence sur le diamètre des aiguilles (Dartigues, 2004).

L'interface entre la matrice Ti- $\alpha$  et le TiB repose sur trois relations d'orientations présentées en Figure 1-31.

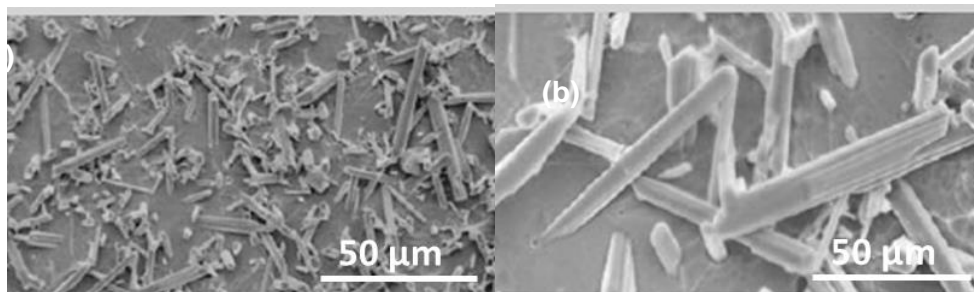
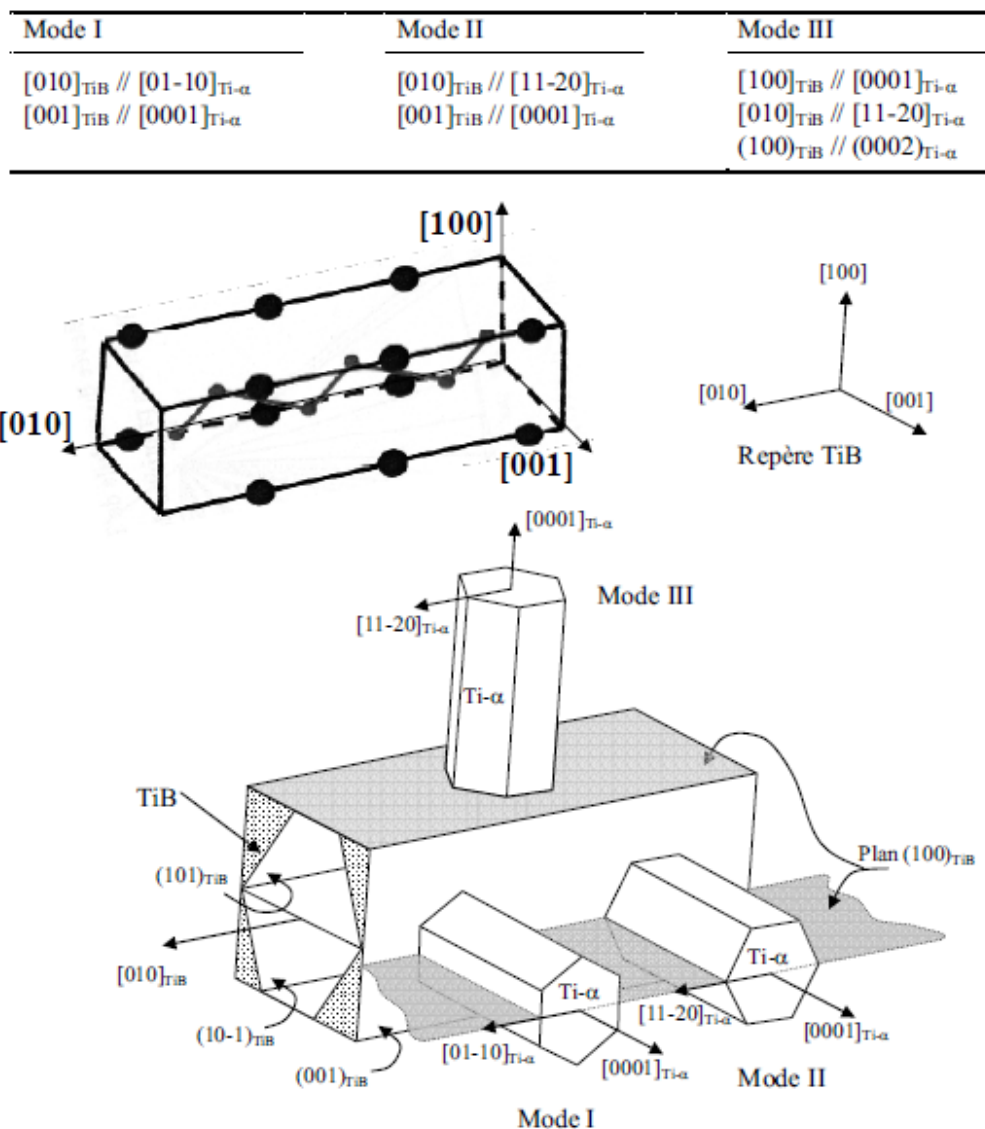


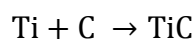
Figure 1-30 : (a) Répartition des aiguilles de TiB dans une matrice Ti, (b) Interconnexion des aiguilles de TiB.



**Figure 1-31 : Relations d'orientation entre le TiB et Ti -  $\alpha$  et cellule B27 du TiB (Dartigues, 2004)**

### 3.2.3 Le carbure de titane TiC

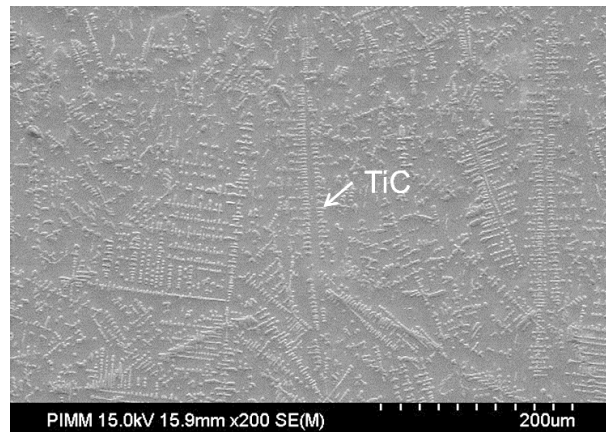
Le carbure de titane est, comme le borure de titane, un renfort adapté chimiquement à une matrice titane. Il présente une structure cristallographique cubique face centrée ( $a = 4.3 \text{ \AA}$ ).



**Eq 1-16**

La solidification primaire du renfort s'effectue sous forme dendritique (Savalani & al., 2012) ; (Liu & al., 2009) ; (Qin & al., 2005). L'augmentation de la taille des dendrites du renfort a un impact négatif sur la tenue mécanique de la pièce (Zhang & al., 2008) ; (Wang & al., 2007). La rupture fragile intervient dans les dendrites du renfort ou dans les éventuelles particules

non fondues, mais rarement aux interfaces renfort/matrice. Le mécanisme de germination et de croissance qui entraîne des dendrites pouvant mesurer jusqu'à plusieurs millimètres (Figure 1-32) n'est pas bien connu, et rarement évoqué dans la littérature. On peut penser que leur taille est liée à la fois à la taille des renforts utilisés et à la cinétique de solidification.

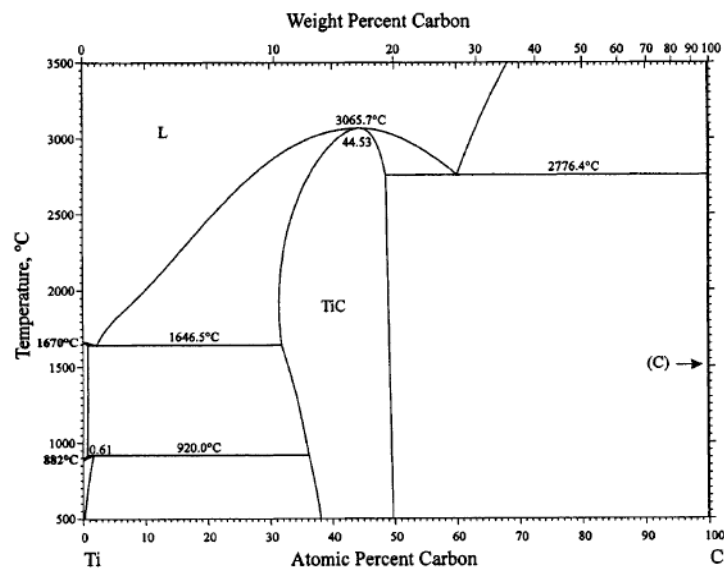


**Figure 1-32: Microstructure d'un composite Ti / TiC obtenu par fabrication additive**

Il a toutefois été émis l'hypothèse (Xiang & al., 2012) que l'apport de bore en très faible quantité pouvait permettre de réduire la taille des dendrites de TiC, de l'ordre d'un facteur 3. De plus, lors d'un refroidissement rapide, on retrouve des zones de surfusion enrichies en C libre en amont du front de solidification des carbures dendritiques. Cette surfusion va permettre la germination de TiC globulaires en amont du front de croissance des dendrites primaires. La formation de TiC globulaires ou de dendrites fines déconnectées du front de solidification principal va ainsi ralentir la croissance des dendrites primaires de TiC.

Il a également été observé que l'ajout d'une importante quantité d'aluminium dans la matrice permettait aux TiC de se solidifier sous-forme de particules sphériques (Geng & al., 2003).

Les renforts observés dans la majorité des articles présentent généralement une répartition homogène dans la matrice. Cependant, pour la mise en œuvre de composites Ti / TiC à base de poudres, une différence de taille importante entre la poudre de TiC et la poudre de matrice Ti utilisée peut être à l'origine d'une mauvaise homogénéité du CMTi final.



**Figure 1-33 : Diagramme de phase binaire du système Ti - C (Frisk, 2003)**

### 3.2.4 Utilisation de renforts (TiC + TiB)

Les deux principaux renforts particuliers utilisés pour élaborer des CMTi peuvent être couplés pour obtenir des propriétés mécaniques améliorées.

La manière la plus courante d'obtenir ce couplage (Alcisto & al., 2011) ; (Zhang & al., 2011) (Lu & al., 2009) ; (Li & al., 2010) ; (Xu & al., 2005) ; (Lu & al., 2001) est l'utilisation de poudre  $B_4C$  selon la réaction exothermique in-situ suivante :



Avec  $\Delta H = -2.6 \cdot 10^6 \text{ J.Kg}^{-1}$

Les particules non fondues de  $B_4C$  ont, là aussi, un effet néfaste sur les caractéristiques mécaniques, ces particules non fondues étant liées au taux de renfort utilisé et à la granulométrie de la poudre de départ (les gros renforts étant plus difficilement remis en solution).

Lors de la solidification d'un mélange liquide (Ti + B + C) contenant un taux modéré de C, le carbure de titane TiC cristallise généralement sous forme globulaire, équiaxe alors que le borure de titane TiB précipite sous forme d'aiguilles.

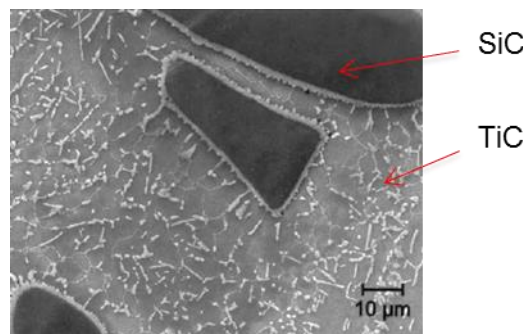
Sur ce type de composites, la rupture intervient généralement au niveau des aiguilles de TiB en raison de l'incompatibilité de déformation entre le TiB et la matrice favorisée par la morphologie très aciculaire de ces renforts.

A contrario, le TiC se solidifie de façon dendritique lorsque les conditions de surfusion sont suffisantes, et l'ajout de graphite C supplémentaire au renfort n'est pas bénéfique puisqu'elle favorise la solidification sous forme de petites dendrites de TiC (Lu & al., 2002).

### 3.2.5 Le carbure de silicium SiC

L'utilisation de carbure de silicium (SiC) dans les composites à matrice titane s'est généralisée comme renfort à fibres longues. Cependant, parmi les inconvénients à l'utilisation du SiC (Fukushima & al., 2000), la grande différence de coefficient d'expansion thermique entre la matrice titane et le renfort est à l'origine de nombreuses fissures interfaciales.

Dans le cas d'un renfort particulaire, la majeure partie du SiC n'est pas fondu ou remis en solution lors du procédé. Il se forme donc une couche de TiC à l'interface des particules de carbures de silicium, ainsi que des particules sphériques très fragiles de  $Ti_5Si_3$  dans la matrice (Selamat & al., 2003). Pour éviter ce problème, la solution envisagée pour les composites à fibres longues est généralement l'utilisation de fibres SiC revêtues par du titane au moyen d'un procédé froid (Figure 1-34) (Sanguinetti Ferreira & al., 2006).



**Figure 1-34 : Représentation de la microstructure d'un composite à renfort particulaire SiC (Kloosterman & al., 1998)**

### 3.2.6 Le nitrure de titane TiN

Le nitrure de titane (TiN) a déjà été envisagé comme renfort principal dans l'élaboration des CMTi (Cui & al., 2005). Toutefois, la mise en œuvre de ce type de CMTi s'avère délicate dans la masse car il est nécessaire de pratiquer une nitruration en phase gazeuse pour former le renfort in-situ à l'intérieur du composite.

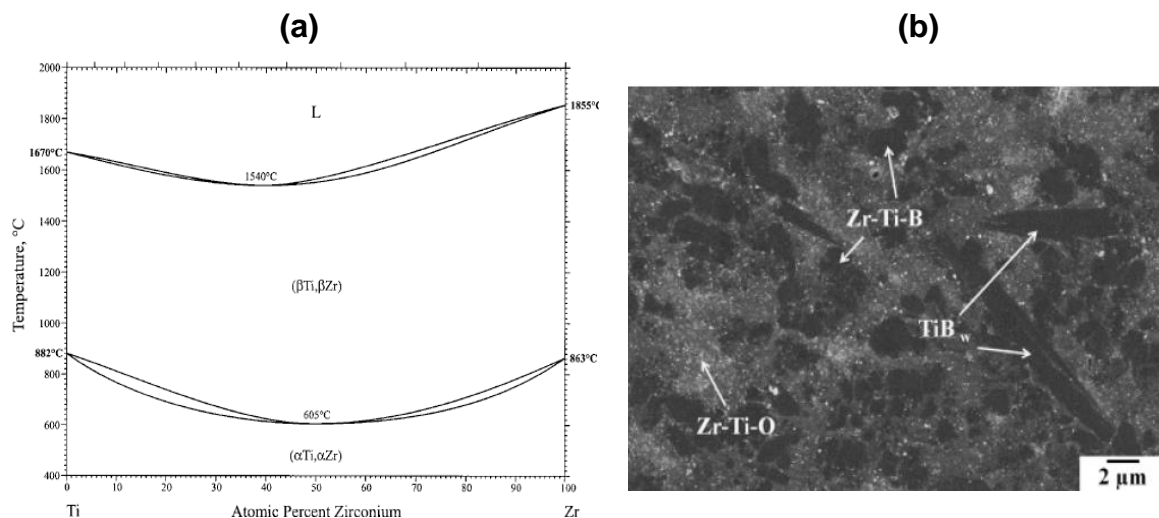
Par ailleurs, l'utilisation du TiN comme renfort est souvent préjudiciable en raison de son mode de solidification principalement dendritique qui fragilise le matériau. Dans certaines autres études (Yun & al., 2005) ; (Yang & al., 2010) ; (Li & al., 2012), le TiN est associé à du TiC ou à du TiB. L'emploi de TiN en ex-situ est aussi une solution envisageable mais en utilisant un procédé froid pour éviter le développement et la croissance de dendrites de TiN.

### 3.2.7 Le diborure de zirconium $ZrB_2$

L'utilisation de diborure de zirconium ( $ZrB_2$ ) comme renfort peut être envisagé en raison de la bonne compatibilité chimique entre le titane et le zirconium (souvent utilisé comme élément d'alliage en raison de sa solubilité complète avec le titane). Ces éléments Ti et Zr présentent tous deux une bonne résistance à la corrosion (Chen & al., 2011).

Le zirconium est également un élément beta-gène (stabilise la phase CC du titane), ce qui améliore les propriétés mécaniques à haute température des alliages de titane, comme le Ti1100.

Le but de ces renforts  $ZrB_2$  est de faire réagir le bore avec le titane afin de créer des aiguilles de TiB, mais également de faire réagir le zirconium avec l'oxygène présent dans la matrice pour former de l'oxyde de zirconium à la place de l'oxyde de titane. Le zirconium qui n'aurait pas réagi peut alors être dissout en solution solide dans la matrice.

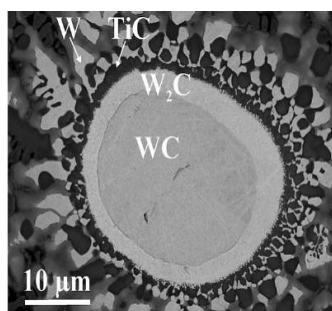


**Figure 1-35 : (a) Diagramme de phase du couple Ti-Zr (b) Micrographie d'un CMTi élaboré à partir de 70% en masse de Ti et 30 %  $ZrB_2$ : présence de TiO et de TiB**

### 3.2.8 Le carbure de tungstène WC

Vreeling et al. (Vreeling & al., 2002) ont élaboré un composite où des carbures de tungstène WC sont projetés dans un bain liquide formé à la suite du passage d'un faisceau laser (LMI). Ce type de renfort est largement utilisé industriellement (<http://www.technogenia.fr/>) en tant que revêtement anti-usure sur des aciers.

En raison de la grande différence de densité entre le tungstène et le titane, les courants de Marangoni n'ont qu'une faible influence sur l'homogénéisation de la répartition des carbures de tungstène dans la matrice (Chen & al., 2008). Par contre, le mouillage des particules de WC dans la matrice est bon en raison d'une couche de carbure de titane formée à l'interface WC / Ti (Figure 1-36).



**Figure 1-36 : Interface entre la matrice Ti et une particule de WC.**

De plus, des essais mécaniques ont permis de montrer que les particules de carbure de tungstène constituaient une phase fragilisante pour le matériau composite. Il est cependant à noter que le coefficient d'expansion thermique du WC est proche de celui du titane contrairement au SiC ce qui réduit fortement la fissuration du matériau composite. Par contre, la densité élevée du WC nuit à l'allègement des structures qui est à la base de l'utilisation des alliages de titane.

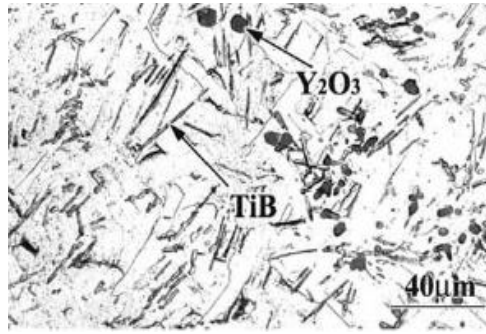
### 3.2.9 Les renforts à base de terres rares

L'utilisation de terres rares dans l'élaboration de CMTi a été étudiée principalement par des laboratoires chinois (1<sup>er</sup> producteur mondial) mais reste d'un coût élevé. Les terres rares en question (Tableau 1-11) sont le Néodyme (Nd) (Geng & al., 2003) ; (Lu & al., 2009), le Rhénium, le Niobium, l'Yttrium (Y) (Xu & al., 2005) ; (Geng & al., 2004) et le Lanthane (La) (Wang & al., 2010) ; (Yang & al., 2008) ; (Li & al., 2008).

Symbole	Nom	T°C fusion	E (GPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	Densité
Nd	Néodyme	1294 K	NC	NC	7,007
La	Lanthane	920	36.6	130	6.166
Re	Rhénium	3186	469	1070	21.03
Y	Yttrium	1526	63.5	67	4.47

**Tableau 1-11: Principales caractéristiques des terres rares.**

Ces différents éléments ont la particularité de fixer l'oxygène présent dans la matrice et forment des oxydes de terre rare stables chimiquement dans la matrice à base de titane (fines particules réparties de façon homogène dans la matrice) comme Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (renforts ODS). Les terres rares sont apportées directement sous leur forme élémentaire comme élément tel quel, ou sous forme de borures (LaB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>, NdB<sub>6</sub>,...) afin de conserver leur capacité à fixer l'oxygène. La décroissance du taux d'oxygène dans la matrice permet alors d'augmenter la ductilité des alliages à base de titane.



**Figure 1-37: Représentation de la microstructure des composites avec terres rares.**

Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les modes d'élaboration des composites à matrice titane renforcés par des TiB et ou des TiC qui semblent présenter le plus d'avantages.

#### **4 ELABORATION DES COMPOSITES A MATRICE TITANE RENFORCES PAR TiB ET/OU TiC**

##### **4.1 Deux processus d'élaboration des renforts au sein du composite**

Lors de la fabrication d'un composite à matrice titane à renforts particuliers, il existe deux principales voies d'obtention des renforts :

- (1) les renforts créés par réaction chimique au sein de la matrice, dite voie in-situ,
- (2) les renforts directement injectés en phase solide dans la matrice liquide dite voie ex-situ.

##### **4.1.1 Méthode ex-situ**

Les composites ex-situ sont les plus simples à obtenir. Le renfort est en effet inséré dans son état final dans la matrice où sa composition chimique sera la même avant et après insertion. L'inconvénient de ce type de renfort est généralement l'absence d'un mouillage suffisamment satisfaisant entre la matrice et le renfort, ce phénomène étant dépendant de la tension d'interface matrice liquide – renfort solide, et plus généralement de l'affinité chimique entre la matrice et le renfort. Dans certains cas, seule une faible quantité de renforts réagit avec la matrice, généralement sous forme d'intermétallique et permet l'obtention d'un bon mouillage. C'est par exemple le cas de (Chen & al., 2008) où du carbure de tungstène WC renforce une matrice titane. La méthode ex-situ est également la seule méthode qui permette l'élaboration de composite à renforts fibres longues.

Pour les renforts particuliers, la taille des renforts est déterminée par la taille des particules injectées : plus les renforts sont fins (de l'ordre de 10 µm), et meilleures sont les propriétés



mécaniques. (Tjong & al., 2008) montrent que les particules de tailles importantes agissent comme des concentrateurs de contrainte durant les efforts mécaniques, ce qui est critiquable puisque l'intensité des contraintes n'est pas sensible à la taille des particules. On cherchera donc à mettre en œuvre des renforts les plus petits possibles, et les mieux répartis.

#### 4.1.2 *Méthode In-situ*

Pour cette méthode, l'intégralité de la matière réactive, par exemple des carbures de Bore  $B_4C$  dans une matrice titane, fond et réagit avec la matrice, pour former un nouveau renfort.

Il apparaît que les renforts créés in situ permettent d'obtenir des tailles de renfort beaucoup plus petites (inférieures à 10 microns) en raison des cinétiques rapides mises en jeu. Ils permettent surtout une meilleure qualité d'interface entre la matrice et le renfort (Zhang & al., 2000).

Certains types de renforts particuliers peuvent être obtenus par les deux méthodes. C'est le cas du carbure de titane TiC. En synthèse ex-situ, suivant qu'il fonde partiellement ou pas, il réagit de façon différente avec la matrice. Des stœchiométries différentes ont ainsi été observées entre les TiC refondus et les TiC non fondus (Liu & al., 2003).

### 4.2 Procédés d'élaboration de composites à matrice titane renforcés par TiB / TiC. Relations procédés – microstructure - propriétés mécaniques

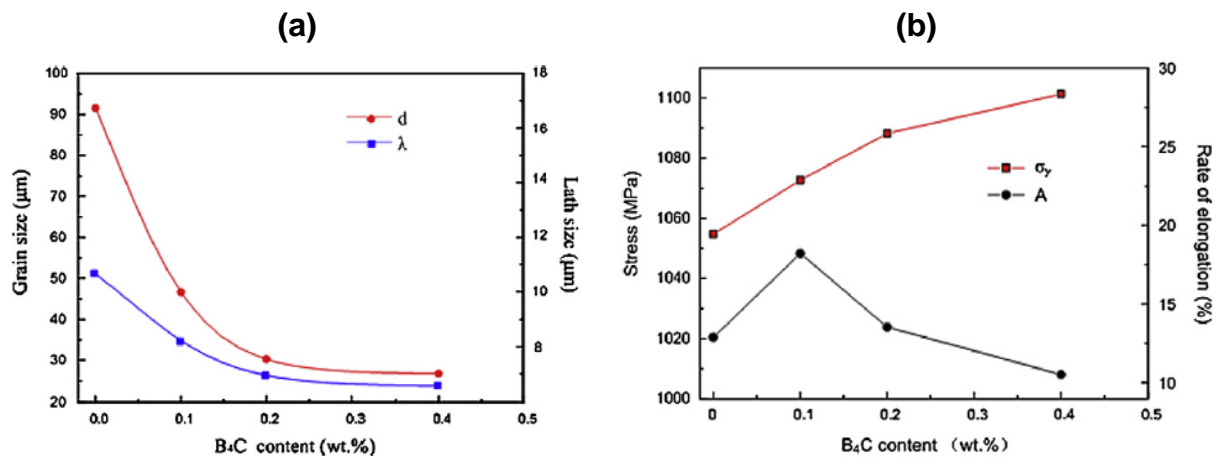
Différents procédés ont déjà été mis en œuvre afin de créer ce type de composites à matrice titane et notamment pour des renforts créés in-situ à partir de poudre de  $B_4C$ . Les principaux d'entre eux sont résumés ci-dessous.

#### 4.2.1 *Elaboration de CMTi par fonderie - fusion sous vide (Vacuum Arc Remelting)*

La plupart des études concernant l'élaboration en voie liquide de CMTi a été réalisée par des techniques de fusion sous vide.

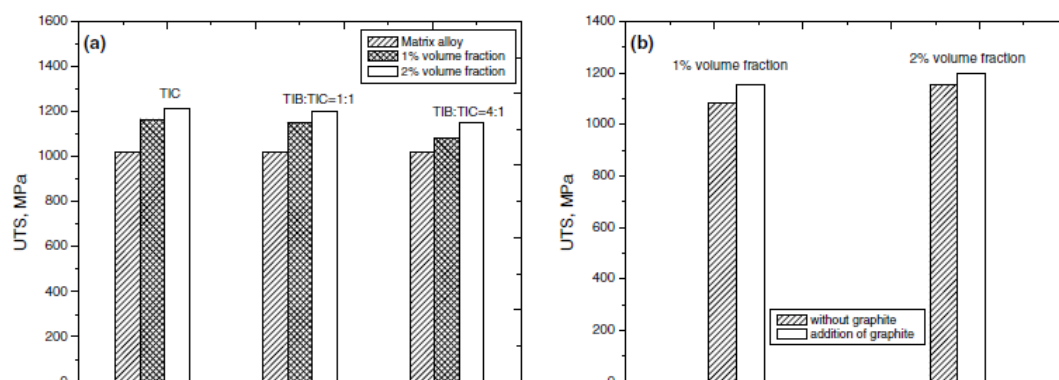
Sun et al. (Sun & al., 2012) ont réalisé des composites TiB + TiC / alliage Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe (TC18) à taux de renforts variables (0 à 3.5 % vol) par fusion à l'arc sous vide d'un mélange de poudre  $B_4C$  et d'éponge d'alliage de titane, suivie de traitements thermomécaniques. Ils ont mis en évidence une localisation des renforts principalement aux joints de grain  $\beta$ . Ces renforts jouent alors, selon eux, un rôle de germes lors du début de cristallisation de la phase  $\beta$  et limitent la croissance des grains  $\beta$ , tout en accélérant la cinétique de recristallisation. Les renforts TiB solidifient sous forme d'aiguilles en raison de leur croissance privilégiée selon la direction [010]. Les TiC solidifient sous forme de dendrites ou de particules équiaxes. La présence de renfort réduit donc la taille des grains  $\beta$  mais également la taille des lattes Ti -  $\alpha$  comme on peut le voir en Figure 1-38. Les auteurs

ont également mis en évidence l'influence du taux de  $B_4C$  sur les propriétés mécaniques : l'allongement est réduit pour des taux supérieurs à 0,4 % massique alors que la contrainte à rupture augmente avec le taux de  $B_4C$ .



**Figure 1-38 : (a) Variation des tailles de grain  $\beta$  et des lattes  $\alpha$  en fonction du taux de renfort  $B_4C$  mis en œuvre ; (b) Evolution des caractéristiques mécaniques d'un composite TiB+TiC / TC18 en fonction du taux de  $B_4C$**

Wang et al. (Wang & al., 2006) ont étudié l'influence de l'ajout de graphite dans un composite TiB + TiC / Ti1100 élaboré par refusion à l'arc sous vide sur les propriétés mécaniques du CMTi. Les composites sont fabriqués à partir d'éponge de titane, de poudre de graphite et de  $B_4C$  afin d'obtenir des ratios de TiB et de TiC de 4:1 et 1:1. Les résultats des essais mécaniques (Figure 1-39) montrent que : (1) la contrainte à rupture augmente avec le taux de renforts (2) à taux de renforts équivalents, l'addition de graphite améliore la résistance du composite en formant d'avantage de TiC. Dans les deux cas, l'amélioration de la contrainte à rupture se fait au détriment de l'allongement à rupture. Les auteurs ont également étudié les modes de rupture du matériau qui reposent sur la décohésion des interfaces TiB / matrice Ti.



**Figure 1-39 : (a) Effet de la fraction volumique de renforts et (b) de l'ajout de graphite sur les contraintes à rupture en traction du composite.**

Du et al. (Du & al., 2014) ont réalisé un composite TiB +TiC (1:1, 1% vol) / alliage Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn (alliage Ti -  $\beta$ ) par refusion à l'arc sous vide suivi d'un forgeage à chaud. Les microstructures obtenues mettent en évidence des aiguilles de TiB présentant un faible rapport d'aspect  $l/d \approx 2-3$ , attribué à un fractionnement des aiguilles durant le forgeage. Les renforts TiC obtenus sont globulaires et ont une taille de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$  (Figure 1-40).

Comme dans l'étude précédente, un affinement de la microstructure et donc des grains  $\beta$  est observé, avec la même explication métallurgique (TiB et TiC = site de germination pour les grains  $\beta$ ). Dans un second temps, les auteurs étudient l'influence d'un traitement de vieillissement thermique (entre 440°C et 560°C) sur les propriétés mécaniques du composite (Figure 1-41). Les effets bénéfiques de ce traitement thermique sur les propriétés du composite (nette augmentation de la contrainte à rupture), sont attribués à la précipitation des lattes  $\alpha$  secondaires dans la matrice  $\beta$  durant le vieillissement. Au final, les composites obtenus, et en particulier ceux vieillis à 560°C présentent un bon compromis entre résistance et ductilité, grâce à un faible taux volumique de renforts (1 %), et à l'affinement de grains.

Les mécanismes de rupture incriminés sont de deux types : (1) rupture des aiguilles TiB ou (2) décohésion des interfaces TiB/matrice. Selon les auteurs, le rapport d'aspect élevé des aiguilles TiB explique leur rupture prématurée par rapport au TiC (Figure 1-42).

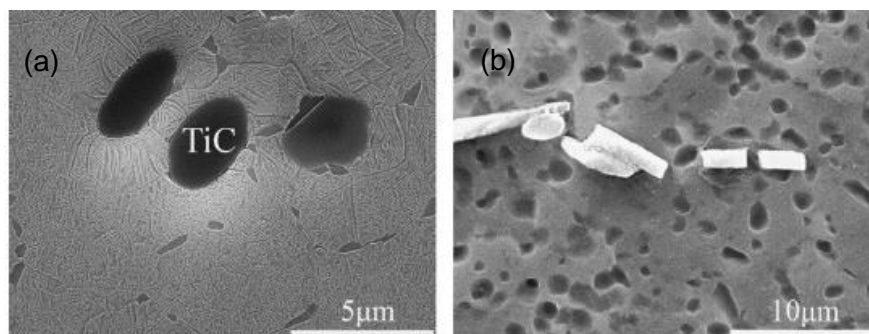


Figure 1-40 : (a) Morphologie d'un renfort TiC ; (b) Aiguille de TiB fragmentée

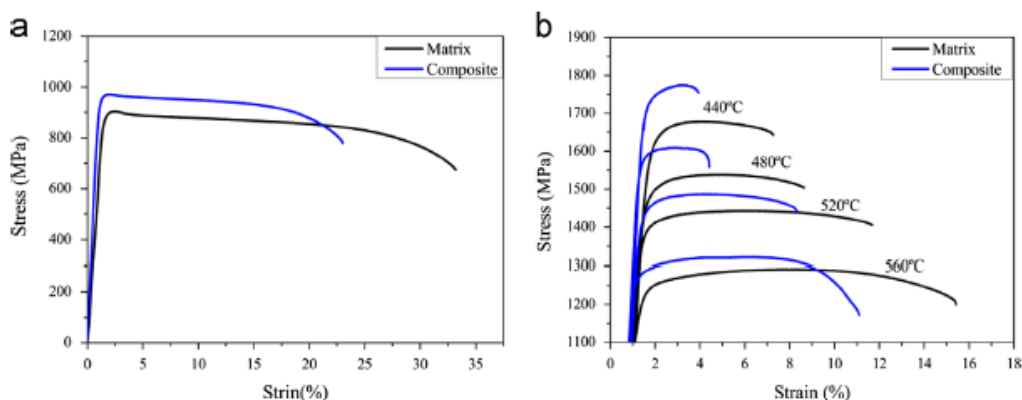
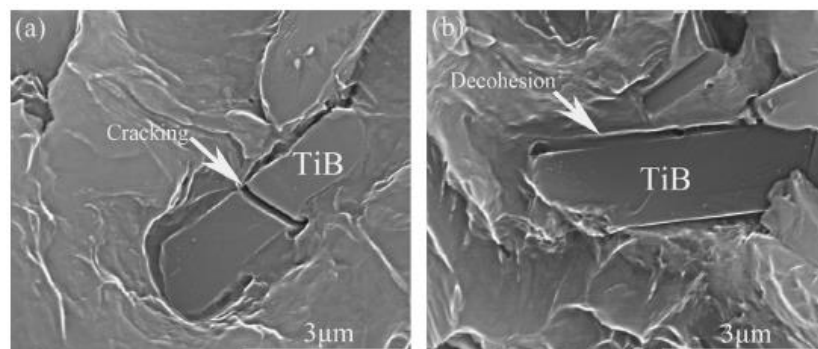


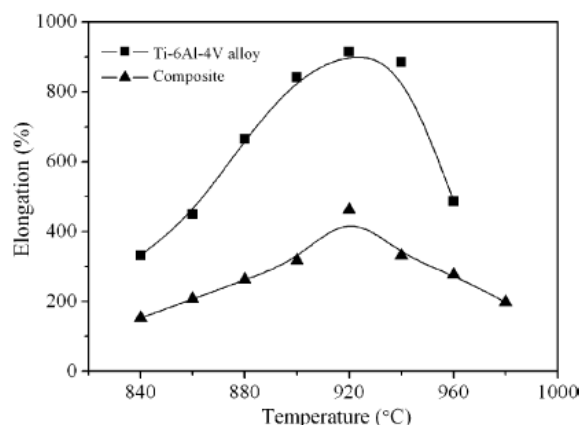
Figure 1-41 : Propriétés mécaniques en traction : (a) après fabrication et TT de mise en solution 0.5h / 830°C et (b) après différents vieillissements thermiques



**Figure 1-42 : Images MEB des modes de rupture des composites TiC + TiB / Ti : (a) fissuration des TiB ; (b) décohésion renfort TiB / matrice**

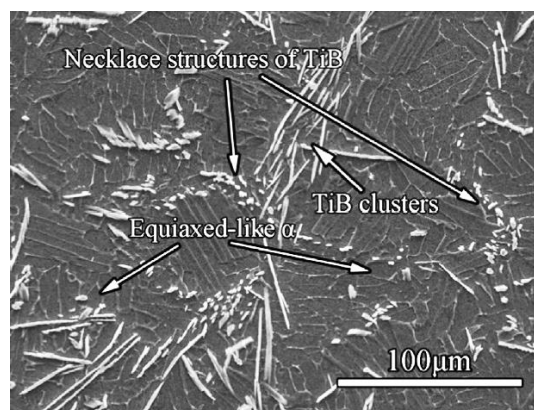
Zhang et al. (Zhang & al., 2012) ont émis une hypothèse originale quant au schéma de solidification de leur composite TiB + TiC (2.5 à 7.5 vol %, rapport 1 :1) / alliage Ti-6Al-2.5Sn-4Zr élaboré par fusion – induction sous vide. Ils observent la présence de renforts TiB et TiC aux anciens joints de grain  $\beta$ , qu'ils expliquent de la façon suivante : la première phase à solidifier est la phase Ti -  $\beta$  suivie par la précipitation de TiB et TiC. Contrairement aux précédents auteurs, ils affirment alors que le TiB et le TiC ne peuvent pas jouer le rôle de site de germination car le Ti -  $\beta$  solidifie en premier. Le rejet de soluté (B, C) dans le liquide à l'interface solide / liquide entraîne donc un enrichissement en (B, C) des dernières zones à se solidifier: les joints de grain  $\beta$ . Dans un second temps, les TiB et TiC formés aux joints de grain  $\beta$  jouent alors un rôle de site de germination pour les lattes de phase Ti -  $\alpha$ .

Lu et al. (Lu & al., 2010) ont étudié le comportement superplastique entre 840°C et 980°C d'un composite TiB + TiC / Ti-6Al-4V (5 vol %, 1:1) fabriqué par refusion à l'arc sous vide suivi d'un recuit à 960°C. Pour les auteurs, le taux de renforts et la taille des grains de la matrice du matériau réduisent significativement l'élongation superplastique du composite (Figure 1-43). Dans une seconde étude, les mêmes auteurs (Lu & al., 2009) se sont intéressés à l'influence de l'hydrogène (0 à 0.8 % massique) sur le comportement à 700°C des composites. L'effet  $\beta$  - gène de l'hydrogène est confirmé à la fois sur la matrice et le composite (baisse de 200°C du transus  $\beta$  avec 0.4 % H). Une optimisation du taux d'hydrogène en solution s'avère bénéfique pour la plasticité du matériau, soit par une optimisation du rapport volumique  $\alpha / \beta$  (à faible % H), soit par un effet d'affinement de microstructure par recristallisation (à % H élevé).



**Figure 1-43 : Comparaison des élongations superplastiques du Ti-6Al-4V et d'un composite (TiB + TiC) / Ti-6Al-4V ( $d\epsilon/dt = 10^{-3} s^{-1}$ )**

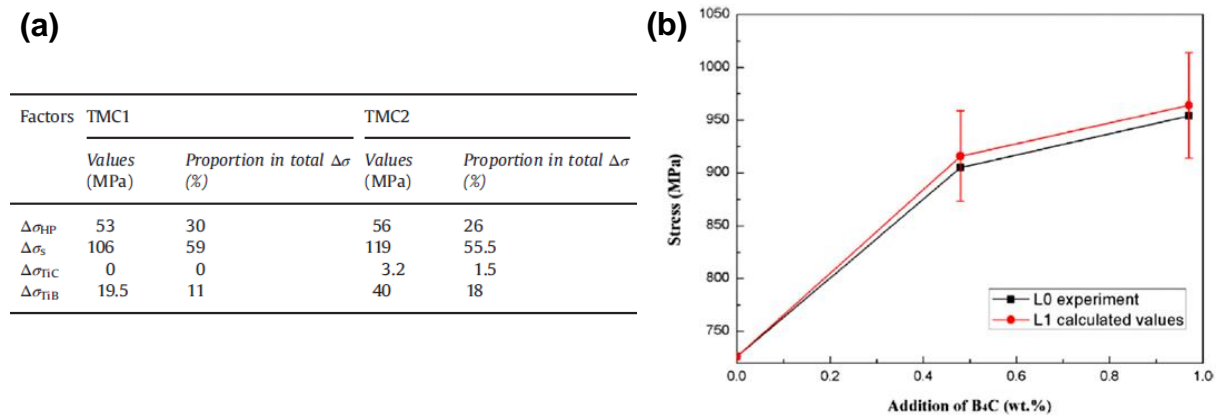
Pour de faibles taux de renforts  $B_4C$  ( $\approx 0.5$  et  $1$  % massique), Wang et al. (Wang & al., 2006) ont également élaboré des composites TiB + TiC / Ti-6Al-4V par fusion à l'arc sous vide. Comme pour les études précédentes, l'ajout de  $B_4C$  diminue les diamètres des grains Ti -  $\beta$  (de  $1000 \mu m$  à  $100 \mu m$ ), la formation des TiB durant la solidification bloquant la croissance des grains  $\beta$ . Au final, le TiB eutectique forme un chapelet le long des joints de grain  $\beta$ . Par ailleurs les renforts TiB contribuent également à un amincissement et une modification des lattes de phase Ti -  $\alpha$ , qui évoluent vers une structure équiaxe (Figure 1-44). En raison de la faible quantité de renforts, le carbone ne précipite en TiC que pour  $1$  % massique de  $B_4C$ , et se retrouve en solution solide dans la matrice Ti pour des taux inférieurs.



**Figure 1-44 : Représentation de la microstructure d'un CMTi élaboré par fusion à l'arc sous vide (deux populations d'aiguilles de TiB : courtes et longues)**

Les auteurs étudient également les différentes contributions au renforcement des composites en considérant les effets: de l'affinement de grain, du C en solution solide, du pourcentage volumique de renforts TiC, du pourcentage volumique et du rapport d'aspect des renforts TiB (Figure 1-45). Selon eux, c'est la présence du C en solution solide qui

contribue pour 50 % à l'augmentation des propriétés mécaniques, combinée à l'affinement de grains (à 25-30 %) (Figure 1-45). Cette hypothèse est sans doute discutable au vu des propriétés mécaniques de composites renforcés exclusivement par TiB. Enfin, le mode de rupture du composite est attribué à la fissuration des aiguilles de TiB et à l'apparition de micro - cavités à l'interface TiB / matrice entraînant une décohésion du renfort (Figure 1-46).



**Figure 1-45 : (a) Contribution des différents facteurs métallurgiques au renforcement des composites à 0.5 % (TMC1) et 1 % B<sub>4</sub>C (TMC2) (calcul analytique) ; (b) Comparaison des limites d'élasticité mesurées et calculées**

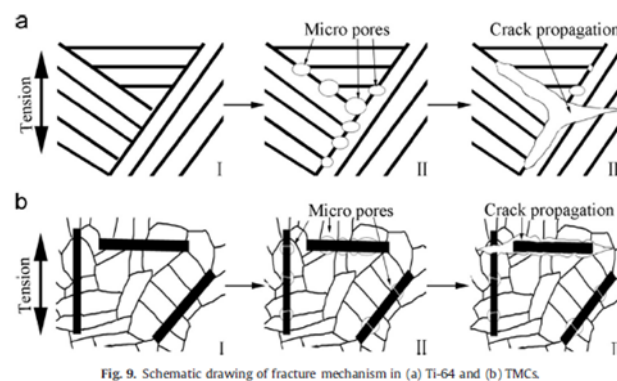


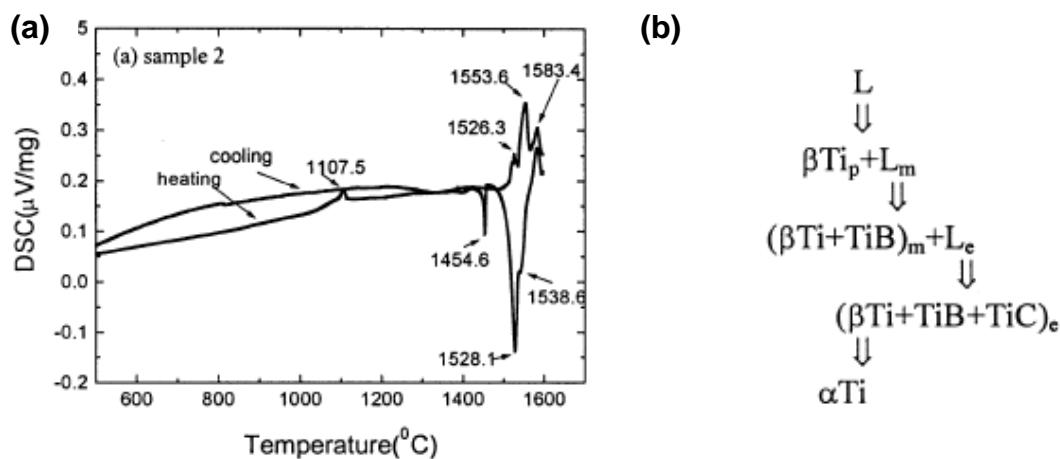
Fig. 9. Schematic drawing of fracture mechanism in (a) Ti-6Al-4V and (b) CMTi.

**Figure 1-46 : Mécanisme de rupture : (a) Ti-6Al-4V et (b) CMTi**

#### 4.2.2 Procédé SHS (Self propagation High temperature Synthesis).

Le procédé SHS (Self-propagating High temperature Synthesis) met en jeu une série de réactions chimiques et exothermiques amorcées par un faible apport d'énergie électrique extérieure (généralement au moyen d'une résistance chauffante : Chauffage par induction). Le système est ensuite capable de s'auto - entretenir et de se propager sous la forme d'une onde de combustion appelée front de propagation (Wang & al., 2007).

Lu et al. (Lu & al., 2002) ont réalisé une étude DSC d'un composite résultant de la réaction de  $B_4C$ , de titane pur et d'aluminium avec différents ratio et différentes compositions chimiques. Il apparaît que la température de liquidus est inférieure à  $1600^{\circ}C$ , trois pics exothermiques étant observés au chauffage et deux au refroidissement. Cette étude a permis de proposer un chemin de solidification pour le composite (Figure 1-47). Les renforts TiC se forment tout d'abord sous forme équiaxe ou quasi-équiaxe à partir du liquide. Par contre, pour de forts états de surfusion, la formation de dendrite de TiC est privilégiée.



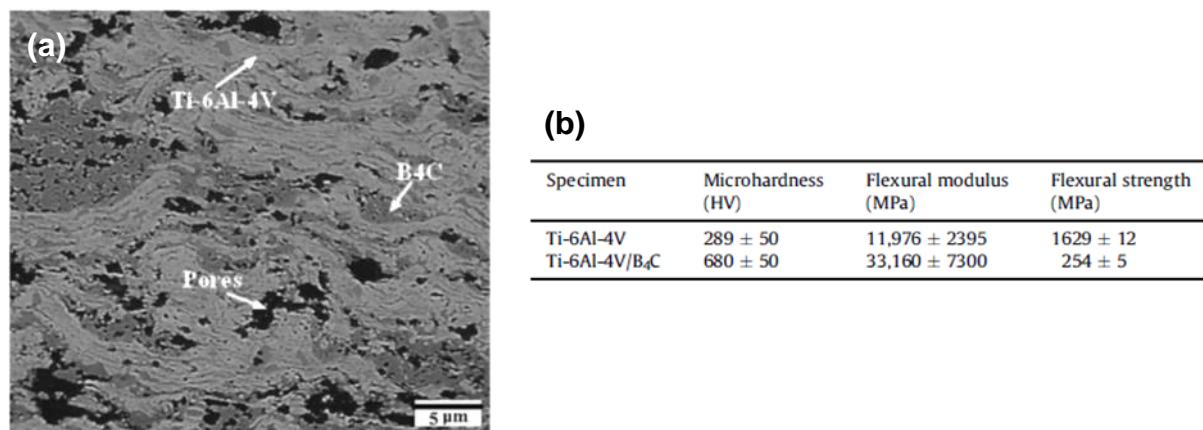
**Figure 1-47 : (a) Courbe DSC du CMTi , (b) Chemin de solidification proposé (Lu & al., 2002)**

#### 4.2.3 Fabrication additive de CMTi par projection thermique

Moradi et al. (Moradi & al., 2014) ont appliqué la technique de projection plasma sous vide (VPS) à la fabrication additive d'un composite  $B_4C$  / Ti-6Al-4V massif à partir d'un mélange de poudre de 50 % - Ti-6Al-4V et de 50 %  $B_4C$  de granulométrie équivalente ( $45-63 \mu m$ ). La projection est réalisée sur une préforme en cuivre qui est maintenue à  $700^{\circ}C$ .

La microstructure obtenue, issue de l'empilement de "splats", montre la présence d'un taux de porosité élevé proche de 16 % dans le composite, et l'absence de réaction in-situ entre le titane et le  $B_4C$ . Au final, les auteurs obtiennent donc un composite  $B_4C$  / Ti-6Al-4V avec quasiment aucune formation de TiC et TiB, et des duretés 2 à 3 fois plus élevées que la matrice. La matrice Ti-6Al-4V présente pour sa part essentiellement une phase martensitique  $\alpha'$  ainsi qu'une faible proportion de phase  $\beta$  résiduelle.

Lors d'essais de flexion trois points, les auteurs mettent en évidence une forte augmentation du module élastique (x3), mais une réduction (facteur 5) de la contrainte à rupture en raison de la présence importante de porosités, de  $B_4C$  non fondus et de décohésion inter - splats.



**Figure 1-48 : (a) Représentation des splats avec mise en évidence des pores et du B<sub>4</sub>C non fondu, (b) Comparaison des caractéristiques mécaniques du composite et du Ti-6Al-4V (Moradi & al., 2014)**

#### 4.2.4 Les procédés à l'état solide: Frittage/métallurgie des poudres

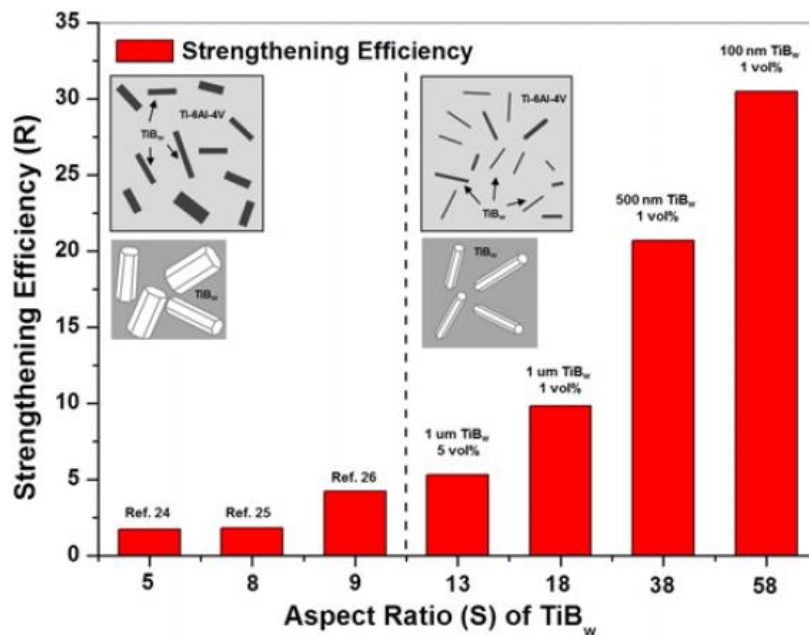
Différents auteurs ont évalué le potentiel des procédés de frittage pour élaborer des composites à matrice titane renforcés par les particules de TiB et TiC.

Il existe même deux applications industrielles recensées par (Dartigues, 2004) de commercialisation de composites Ti - TiB élaborés par métallurgie des poudres: l'une concernant l'élaboration de canaux d'alimentation en Ti-6Al-4V + 20 % vol TiB pour circulation d'aluminium liquide (Dynamet Technology) , et l'autre concernant l'élaboration de pièces moteur en alliage Ti-4.3Fe-7Mo-1.4Al-1.4V – 20% vol TiB pour Toyota.

Huang et al. (Huang & al., 2013) ont mis en évidence une gamme de fractions volumiques optimales de TiB (~ 2-5 %) vis-à-vis du comportement mécanique en traction à température ambiante du composite TiB / Ti-6Al-4V élaboré par HIP (Figure 1-26).

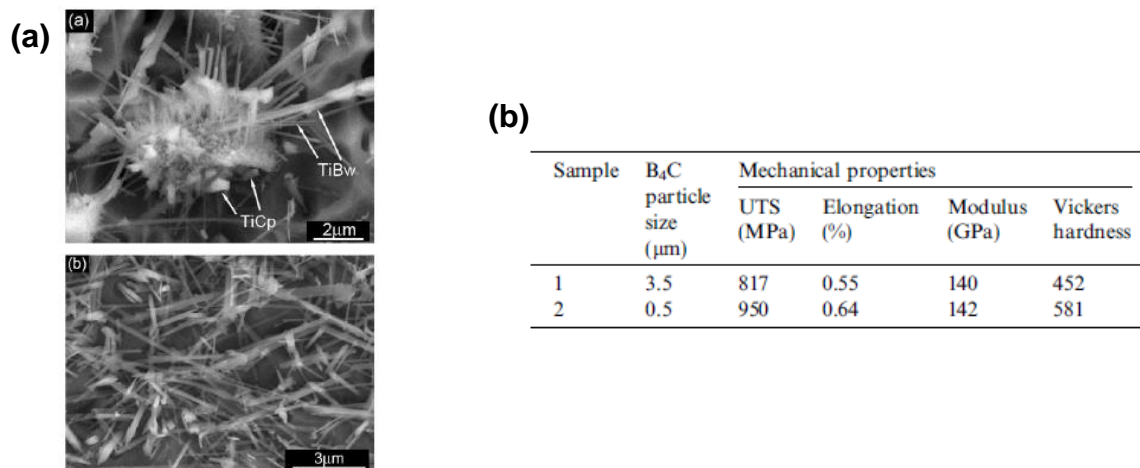
Toujours sur TiB /Ti-6Al-4V, Koo et al. (Koo & al., 2012) ont utilisé le procédé de Spark Plasma Sintering et se sont intéressés à l'effet du rapport d'aspect ( $S = \text{Longueur} / \text{largeur}$ ) des aiguilles de TiB sur l'aptitude au renforcement. A fraction volumique de TiB équivalent, un élanement  $S$  plus important des aiguilles augmente l'efficacité du renforcement  $R$  (Figure 1-49).





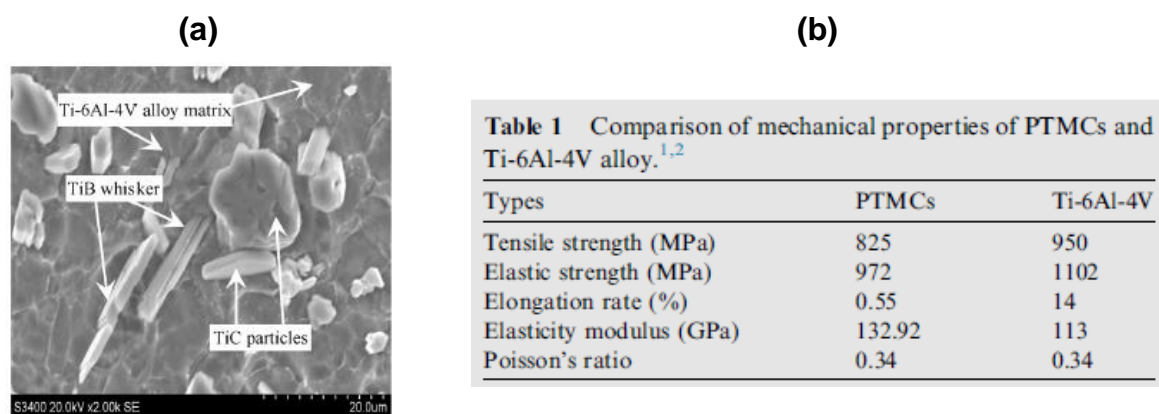
**Figure 1-49 : Résistance d'un composite  $TiB_w$  / Ti-6Al-4V en fonction du rapport d'aspect de ses renforts. (Koo & al., 2012)**

Ni et al. (Ni & al., 2006) ont étudié l'influence de la taille des particules de  $B_4C$  sur un composite ( $TiC+TiB$ ) / Ti réalisé in situ par compaction isostatique réactive à chaud ( $1200^\circ C$  = solide) avec une fraction volumique de renfort de 10 % et des granulométries de poudre de  $B_4C$  de 3.5 et 0.5  $\mu m$ . Malgré l'absence de fusion, le bore et le carbone réagissent par diffusion avec le titane pour former du  $TiB$  en aiguille et du  $TiC$  globulaire. Ces renforts sont regroupés à l'emplacement des anciennes particules de  $B_4C$  qui sont elles-mêmes distribuées uniformément dans le matériau. Les auteurs montrent que la taille des particules initiales de  $B_4C$  conditionne la morphologie des renforts : plus elle est petite et plus les renforts sont fins, sans agrégats et uniformément répartis dans le matériau. Enfin, les caractéristiques mécaniques du matériau sont favorisées par les petites tailles de  $B_4C$  (Figure 1-50).



**Figure 1-50 : (a) Représentation : d'un agglomérat de renfort autour d'un infondu de B<sub>4</sub>C et de la répartition homogène de TiB et TiC, (b) Principales caractéristiques mécaniques en fonction de la taille des particules de B<sub>4</sub>C (Ni & al., 2006)**

Wenfeng et al. (Wenfeng & al., 2014) ont réalisé par frittage haute température un composite (TiC + TiB) / Ti-6Al-4V à partir d'un mélange de poudres de Ti-6Al-4V, de TiB<sub>2</sub> et de graphite avec un taux de renfort proche de 10 % volumique. Les renforts obtenus par frittage solide et réaction in-situ sont relativement gros 1.5 à 10 μm pour le TiC et 35 à 50 μm pour le TiB (Figure 1-51 (a)). La taille des renforts entraîne une chute des propriétés mécaniques en traction à l'exception du module d'Young (Figure 1-51 (b)). Le comportement en rectification des CMTi ainsi réalisés est alors comparé à celui du Ti-6Al-4V. Les auteurs confirment la difficulté d'usinage des CMTi qui nécessitent des faibles profondeurs de coupe, et des vitesses élevées. L'enlèvement de matière est essentiellement ductile malgré quelques fissurations fragiles des renforts mal orientés.

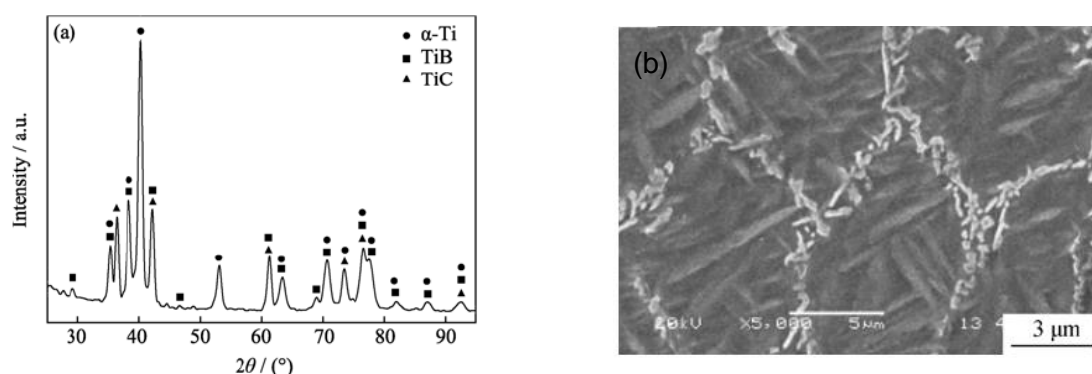


**Figure 1-51 : (a) Microstructure montrant des aiguilles de TiB et des particules de TiC de dimension similaire, (b) Principaux résultats de l'étude mécanique (Wenfeng & al., 2014)**

#### 4.2.5 Elaboration de CMTi par fusion laser de poudres

Différents auteurs ont utilisé des procédés de fusion laser de poudre pour fabriquer des CMTi, que ce soit sous forme de dépôts via une poudre prédéposée (Li & al., 2010), ou de structures 3D par fusion de poudre projetée DMD (Zhang & al., 2011).

Li et al. (Li & al., 2010) ont réalisé un dépôt de CMTi sur substrat en Ti-6Al-4V, à partir d'un mélange de poudre pré-déposée de 1 mm d'épaisseur contenant du (Ti, Al, B<sub>4</sub>C) et différents taux de carbone, fusionnée par un laser CO<sub>2</sub> de 3.5 kW à une vitesse de 5 mm/s. La microstructure, étudiée en DRX, est composée de  $\alpha$  - Ti, de particules de TiC équiaxe et de fines aiguilles de TiB (Figure 1-52). Les auteurs proposent le chemin de solidification suivant en 4 étapes: (1) le liquide haute température se transforme en  $\beta$  - Ti primaire, (2) au niveau du point eutectique, une partie du liquide se transforme en  $\beta$  - Ti + TiB eutectique, (3) le liquide eutectique résiduel se transforme en ( $\beta$  - Ti + TiB + TiC) eutectique. En dernier lieu  $\beta$  - Ti se transforme en  $\alpha$  - Ti stable à basse température.



**Figure 1-52 : (a) Spectre DRX montrant du du CMTi, (b) Microstructure obtenue (Li & al., 2010)**

Zhang et al (Zhang & al., 2011) ont réalisé par fusion laser de poudre projetée (1.8 kW CO<sub>2</sub>, faisceau de 2.8 mm, 4 mm/s, 3 g/min) des murs de composite à matrice titane (Figure 1-53 (a)), à partir d'un mélange de 95% massique de poudre Ti-6Al-4V (55-200  $\mu$ m) et de 5 % massique de B<sub>4</sub>C (30-45  $\mu$ m). Les deux poudres sont disposées dans deux distributeurs différents et viennent se mélanger au moment de la construction dans la buse. Après élaboration, les murs sont soumis à un traitement de détensionnement pendant 2h à 600°C.

Les microstructures obtenues révèlent des renforts TiB et TiC uniformément répartis dans la matrice, malgré la présence de particule de B<sub>4</sub>C non fondues. La fraction volumique de renforts obtenu est alors de 25 %, pour des aiguilles TiB de l'ordre de 20  $\mu$ m de long et 3  $\mu$ m de large et des particules TiC globulaires de l'ordre de 1  $\mu$ m (Figure 1-53 (b)). On remarque également en Figure 1-53 (b) la morphologie hexagonale des TiB recristallisés. Quatre phases cristallographiques sont détectées par DRX dans le composite : TiB, TiC  $\alpha$  - Ti et  $\beta$  -

Ti. Le chemin de solidification proposé par les auteurs pour la formation de la microstructure est le suivant :

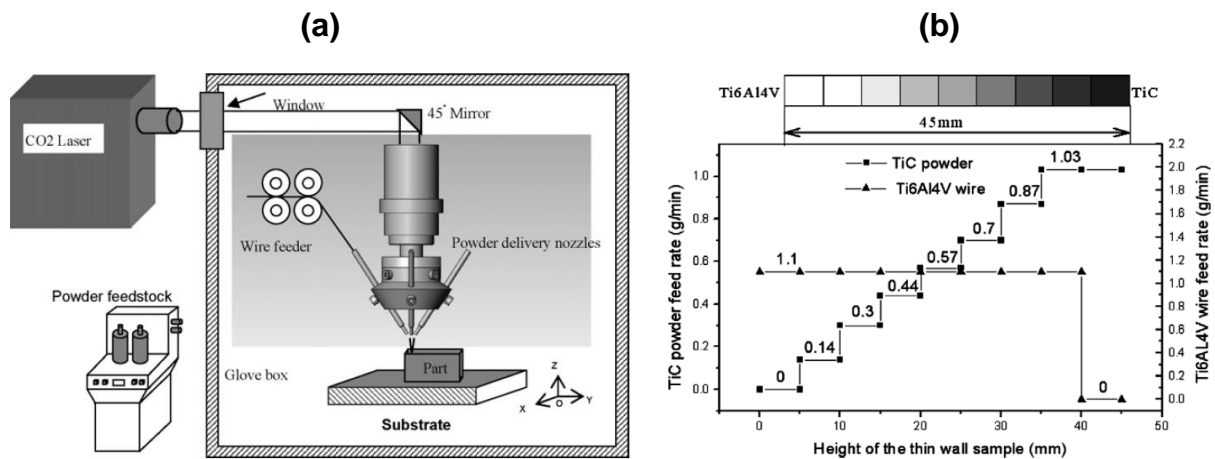
$L \rightarrow L + \text{TiB primaire} \rightarrow \text{TiB primaire} + \text{TiB eutectique} + \text{TiC eutectique} + \beta - \text{Ti} \rightarrow \text{TiB primaire} + \text{TiB eutectique} + \beta - \text{Ti} + \text{TiC eutectique} + \alpha / \beta - \text{Ti}$ .

Les caractéristiques mécaniques en traction du composite ont été étudiées à 20°C et 650°C, et mettent en évidence une diminution de la limite à rupture (815 MPa à 20°C et 470 MPa à 650°C) et de l'allongement à rupture ( $\approx 0$  à 20°C, 2% à 650°C) par rapport au Ti-6Al-4V. Des particules non fondues de  $\text{B}_4\text{C}$  seraient à l'origine de la rupture, ce qui remet en cause l'homogénéité microstructurale du composite, et nécessiterait une optimisation paramétrique plus poussée.

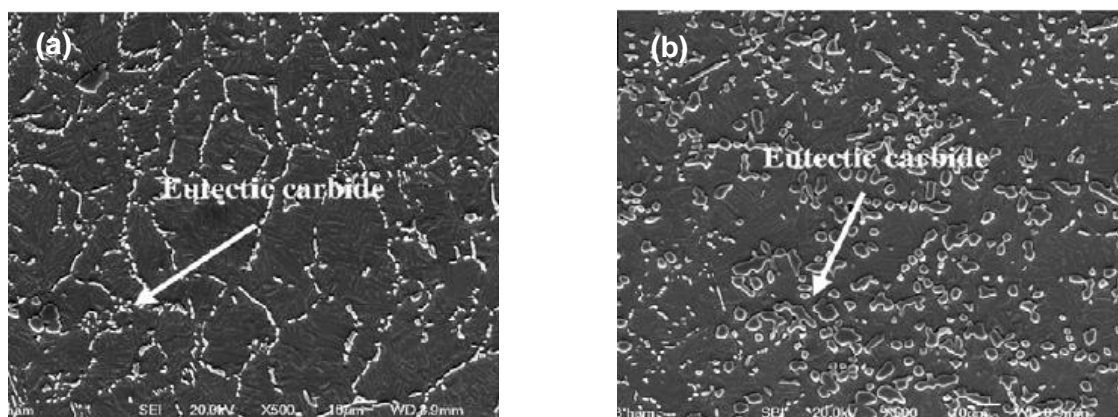


**Figure 1-53 : (a) Représentation d'un mur CMTi fabriqué par FDPL, (b) Microstructure des renforts TiB et TiC dans une matrice Ti-6Al-4V (A : TiB, B : TiC) (Zhang & al., 2011)**

(Wang & al., 2007) élaborent des murs en CMTi par fusion laser  $\text{CO}_2$  de fil de Ti-6Al-4V et de poudre de TiC ( $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ ) présentant des taux variables entre 0 % et 74 % vol (Figure 1-54). Malgré la présence de quelques particules TiC infondues, la microstructure à gradient évolue de façon homogène avec le pourcentage de TiC par couche. La matrice présente une microstructure  $\alpha / \beta$  en vannerie. La taille et la forme des TiC sont attribuées à l'étape pendant laquelle ils sont apparus lors de la solidification (TiC primaires dendritiques, TiC eutectiques fins). Finalement, de meilleures propriétés tribologiques (pion-disque) sont obtenues pour les murs composites par rapport au Ti-6Al-4V, avec un optimum autour de 24 % vol TiC.

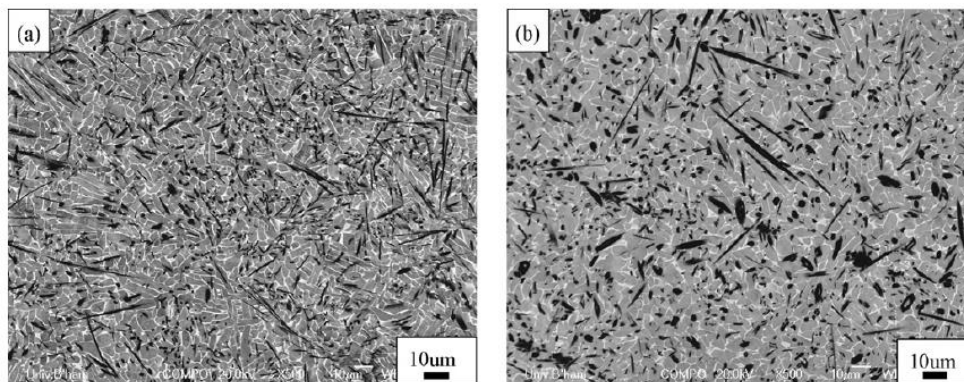


**Figure 1-54 : Fabrication Directe de composites TiC / Ti-6Al-4V par fusion laser de fil: (a) dispositif expérimental, (b) Schéma de mise en œuvre du matériau à gradient par variation du débit massique de poudre TiC (Wang & al., 2007)**

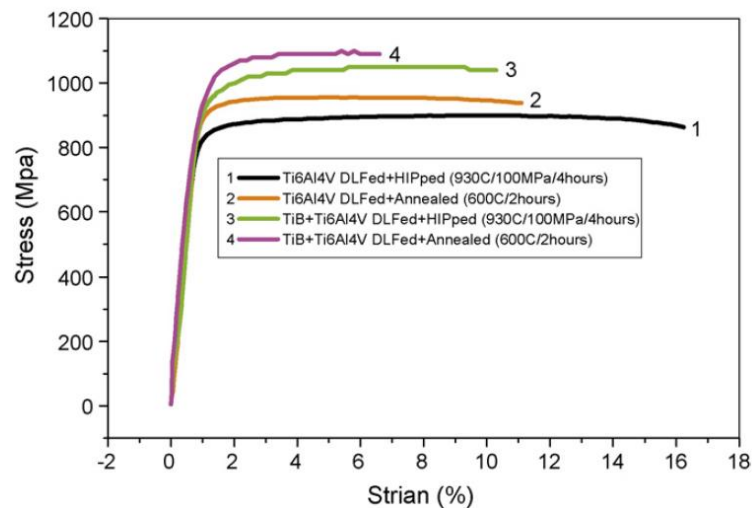


**Figure 1-55 : Microstructures TiC / Ti-6Al-4V le long du matériau à gradient : (a) 8 % vol TiC, (b) 15 % TiC (Wang & al., 2007)**

Les mêmes auteurs (Wang & al., 2008) ont élaboré par fusion laser de poudre projetée (1.7 kW CO<sub>2</sub>, 6 g/min, 0,15 m/min) des murs composites TiB / Ti-6Al-4V à partir d'un mélange de poudre Ti-6Al-4V + 5 % ou 10 % TiB<sub>2</sub>, de distributions granulométriques différentes (< 300 µm pour Ti-6Al-4V, et < 50 µm pour TiB<sub>2</sub>). Les microstructures obtenues sont denses et présentent une matrice titane équiaxe, différente de la structure en lattes  $\alpha$  /  $\beta$  classique du Ti-6Al-4V. Les TiB en aiguilles grossissent avec le taux de TiB<sub>2</sub> initial (Figure 1-56). Enfin, l'utilisation d'un post-traitement de compaction isostatique à chaud (HIP) permet de re-conférer de la plasticité au composite, tout en augmentant la taille de la structure équiaxe  $\alpha$  /  $\beta$  (Figure 1-57).



**Figure 1-56 : Composites TiB / Ti-6Al-4V obtenus par fusion laser de poudre projetée : (a) 5 % TiB<sub>2</sub>, (b) 10 % TiB<sub>2</sub> (Wang & al., 2008)**



**Figure 1-57 : Propriétés mécaniques des composites 5 % TiB<sub>2</sub> par rapport à celles du Ti-6Al-4V, avant (4 et 2) et après (1 et 3) traitement de HIP : le HIP fait chuter la résistance à rupture du matériau mais améliore sa ductilité**



## 5 CONCLUSION : ORIENTATIONS CHOISIES POUR LE DEBUT DE LA THESE

Les composites à matrice titane présentent un intérêt réel dans différents secteurs industriels et particulièrement dans le secteur aéronautique pour leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température, associées à une bonne tenue à la corrosion.

La plupart des études récentes sur les composites à matrice titane ont été réalisées avec des renforts particuliers. Parmi ces renforts, les céramiques TiB et TiC sont celles qui sont apparues les plus prometteuses, en raison de leur bonne affinité chimique avec la matrice titane favorisant la formation d'interfaces renfort-matrice parfaitement cohésives.

Différents procédés ont été utilisés pour élaborer des CMTi renforcés par TiB ou TiC, soit avec fusion totale de la matrice (fusion à l'arc sous vide ...), soit à l'état solide à partir de poudres (CIC ou SPS). L'état final des renforts est alors soit obtenu par voie ex-situ (dans le cas du TiC), ou alors par voie in-situ, c'est-à-dire par réaction chimique entre les différents éléments lors du chauffage-refroidissement. C'est le cas de la réaction chimique  $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$  permettant d'obtenir des renforts TiB et TiC à partir d'un mélange de poudres Ti +  $\text{B}_4\text{C}$ .

A l'exception des travaux d'équipes chinoises (Zhang & al., 2011) ; (Wang & al., 2008) ; (Wang & al., 2007), très peu d'études ont envisagé les procédés de fabrication directe par laser, pourtant très en vogue actuellement, pour élaborer des CMTi à renforts particuliers sous forme de géométries complexes. Une seule de ces études était basée sur l'utilisation du  $\text{B}_4\text{C}$  qui présente pourtant différents avantages industriels (coût modéré, bonne disponibilité, large gamme de granulométries...).

A partir de ces différents constats, les objectifs de la thèse ont été définis comme suit :

- Optimiser les conditions d'élaboration par fusion laser de poudre projetée de géométries simples de composites à matrice titane obtenues à partir d'un pré-mélange de poudres Ti-6Al-4V /  $\text{B}_4\text{C}$
- Caractériser les géométries et les microstructures obtenues et les relier aux différents paramètres du procédé (puissance laser, vitesse de scanning, gaz de protection...)
- Comprendre les mécanismes de formation des renforts à partir d'une phase liquide, qui sont sujet à diverses interprétations dans la littérature
- Caractériser les propriétés mécaniques à froid et à chaud des composites élaborés.

A titre comparatif, différents essais complémentaires seront également réalisés avec d'autres types de poudres-renforts permettant l'obtention de renforts TiC (poudre TiC) ou TiB (poudre  $\text{ZrB}_2$ ).

## ***Chapitre II***

# **Techniques expérimentales**





## Partie 1 : Procédé de Fabrication Additive et techniques d'analyse

### 1 ELABORATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES MATERIAUX

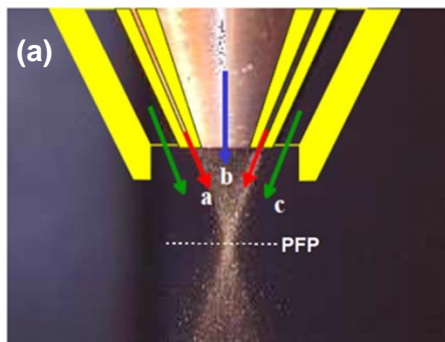
#### 1.1 Essais de Fabrication Directe par fusion Laser de poudre projetée (FDPL)

##### 1.1.1 Poste instrumenté de FDPL

Pour la Fabrication Directe par Fusion Laser de poudre projetée (FDPL), nous avons utilisé un poste de FDPL instrumenté du laboratoire PIMM. Ce poste peut être séparé en trois composants bien distincts :

- l'apport de puissance. Le laser utilisé lors de l'étude est un laser Yb-YAG de 1030 nm de longueur d'onde, pouvant fournir une puissance comprise entre 320 W et 10 kW, en régime continu, pulsé ou mixte (dans notre étude un régime continu a été utilisé). L'énergie produite par le laser est ensuite véhiculée par une fibre optique de 200  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  ou, dans notre cas, 600  $\mu\text{m}$  de diamètre vers la tête de focalisation. Cette tête, refroidie par eau, est composée d'une lentille de collimation de 200 mm et d'une lentille de focalisation de 580 mm, ce qui génère un facteur de grandissement de  $(580 / 200 = 2.9)$  par rapport au diamètre de sortie de la fibre optique. Au final, le diamètre laser focalisé est de  $0.600 \times 2.9 = 1.7$  mm.

- le système de projection de poudre permet d'assurer l'acheminement de la poudre vers la zone d'interaction avec le laser, c'est-à-dire jusqu'au point focal du jet de poudre. La poudre est acheminée depuis le distributeur à plateau rotatif vers la buse de projection coaxiale à la tête laser (Figure 2-2) par un gaz vecteur (Ar ou He). Outre le transport de la poudre (à environ  $1 \text{ m.s}^{-1}$ ), ce gaz a 2 autres fonctions : (1) il protège les optiques des différentes projections ou vapeurs émises en cours de procédé, (2) il apporte une protection anti-oxydation locale à la pièce en cours de construction.



a : Flux de poudre  
b : Chemin optique  
c : Protection gazeuse locale  
PFP : Plan focal poudre

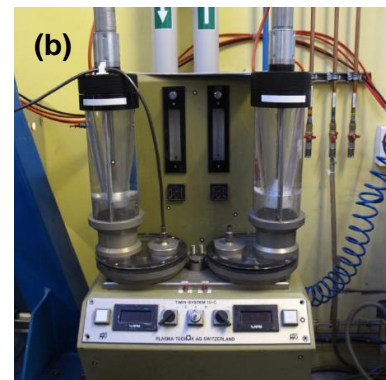
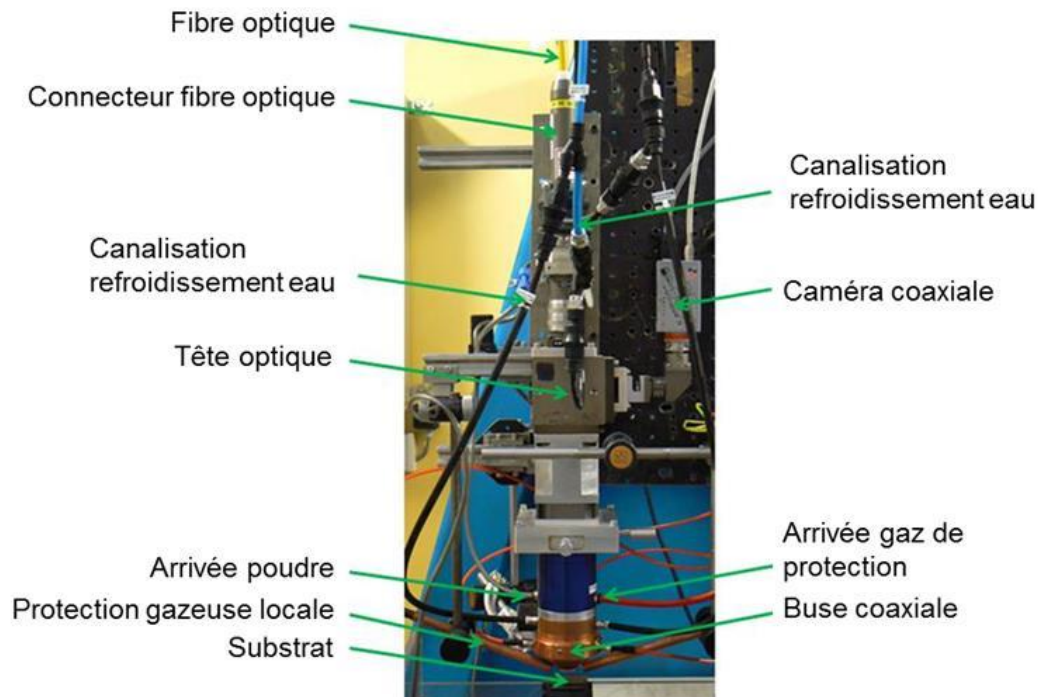


Figure 2-1 : (a) Fonctionnement d'une buse coaxiale ; (b) Distributeur de poudre

- Des diagnostics installés autour de l'interaction laser-poudre-substrat : une ou deux caméras rapides CMOS synchronisées permettant une vue latérale ou coaxiale de la zone fondue, et au cas par cas : une caméra thermique, des thermocouples ...



**Figure 2-2 : Tête de FDPL complète**

#### 1.1.2 Instrumentation : analyse de zones fondues, mesures thermiques

Tous les essais de FDPL ont été réalisés à partir de substrats minces (murs) en Ti-6Al-4V de 2 mm d'épaisseur, dans une configuration dite de rechargement. Au cours de ces essais, différents diagnostics ont été mis en œuvre : (1) des analyses de zones fondues par caméra rapide à 5 kHz, (2) des mesures de température par caméra thermique et/ou thermocouples.

##### 1.1.2.1 Analyses par caméra rapide

Les analyses par caméra rapide (Caméra Photron MC2, capteur CMOS 10 kHz (fréquence maximale)) ont permis :

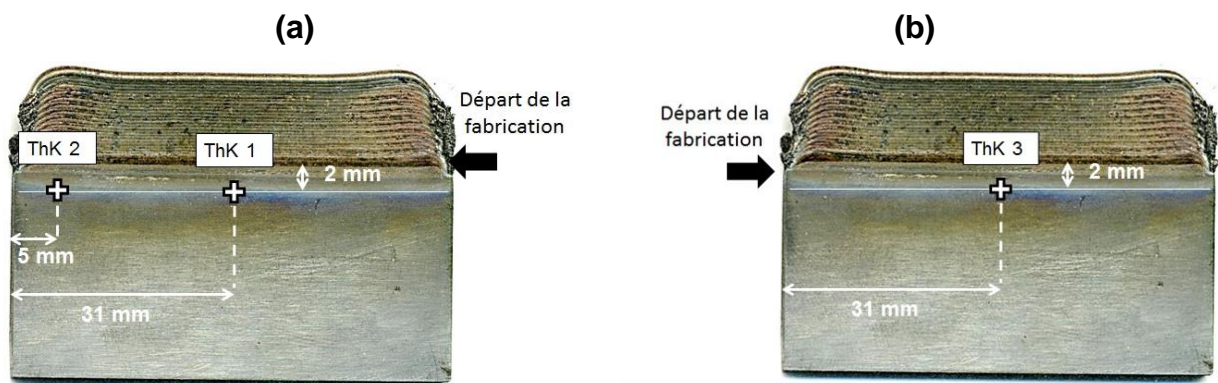
- de mesurer et comparer les dimensions des zones fondues pour différents paramètres du procédé (P, V et taux de renforts),
- d'étudier l'hydrodynamique des zones fondues et les mouvements des particules dans le bain liquide afin de calculer leur vitesse de déplacement.

Dans la plupart des cas, une seule caméra, positionnée latéralement, a été utilisée pour l'analyse des zones fondues. Pour certains essais, une double vision synchronisée latérale + coaxiale a également été utilisée.

### 1.1.2.2 Mesures thermiques

Les mesures thermiques ont permis d'obtenir les cycles de température  $T = f(t)$  dans le solide en différentes positions des murs réalisés, afin d'identifier les effets des paramètres du procédé (puissance, vitesse, type de gaz ...) sur les cycles thermiques et de fournir une base de comparaison pour les simulations numériques. Les simulations numériques, quant à elles, doivent permettre après validation expérimentale, d'estimer les cycles de température lors de la transition liquide / solide.

Une série de trois thermocouples de type K (chromel / alumel) ont été positionnés sur les substrats de chaque mur. La température maximale mesurable par ce type de thermocouple est d'environ 1250°C. La position moyenne des thermocouples sur les substrats est présentée en Figure 2-3.



**Figure 2-3 : Positionnement des thermocouples : (a) au recto du mur, (b) au verso du mur**

L'utilisation de caméra thermique initialement envisagée a été rendue impossible par la variation d'émissivité des surfaces analysées au cours du temps.

### 1.1.3 Essais de FDPL sur machine industrielle

Si la plupart des essais d'optimisation ont été réalisés sur le poste instrumenté, différents essais ont également été réalisés sur une machine industrielle (OPTOMECH LENS 850 R), permettant de travailler, dans un grand volume de travail ( $\approx 1 \text{ m}^3$ ) en atmosphère confinée avec un taux réduit d' $\text{O}_2$  ( $< 50 \text{ ppm}$ ). Le laser est utilisé en régime continu, et la distribution d'intensité dans le faisceau généré est pseudo-gaussienne avec une taille de spot de 1.4 mm. Les paramètres de fabrication (P, V, Dm) sont les mêmes que ceux utilisés sur le poste instrumenté. Ces essais ont essentiellement permis de prélever des éprouvettes de traction en limitant la contamination possible en  $\text{O}_2$ . Les murs élaborés dans ces conditions font 80 mm de longueur et environ 70 mm de hauteur.

### 1.1.4 Mise en œuvre des essais, conditions expérimentales

Les essais ont été réalisés sur des substrats en Ti-6Al-4V de 65 mm de long pour des longueurs de fabrication de 62 mm. Les murs ont été construits par une succession de 12 à 20 couches selon les paramètres considérés. La caractérisation chimique et morphologique des poudres et mélanges de poudre utilisés est présentée dans la partie 2 de ce chapitre.

Outre la poudre de Ti-6Al-4V, trois types de composites ont été projetés. Ils reposent sur l'utilisation de trois types de renforts différents : du TiC, du ZrB<sub>2</sub> ( $\text{Ti} + \text{ZrB}_2 \rightarrow 2\text{TiB} + \text{Ti-Zr}$ ) et pour l'essentiel de l'étude, du B<sub>4</sub>C permettant par réaction in-situ ( $\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$ ) d'obtenir des renforts TiB et TiC.

Trois concentrations de B<sub>4</sub>C ont été utilisées : 0.5 %, 1.5 % et 3 % en masse. Ces concentrations permettent de faire varier les pourcentages volumiques de TiB (Tableau 2-1).

<b>Matériaux</b>	<b>% vol TiB</b>	<b>% vol TiC</b>
<b>Ti-6Al-4V</b>	0	0
<b>0.5 % B<sub>4</sub>C</b>	1.95	0*
<b>1.5 % B<sub>4</sub>C</b>	5.99	0.93
<b>3 % B<sub>4</sub>C</b>	11.93	2.34

**Tableau 2-1 : Concentration volumique théorique en renforts TiB et TiC des différents composites élaborés à base de B<sub>4</sub>C (\* C en solution solide)**

Pour chaque matériau, deux puissances (600 et 400 W) et deux vitesses de déplacement (200 et 400 mm/min) ont été utilisées. Les paramètres du procédé maintenus constants durant tout le processus sont: la distance entre la buse et le substrat (8 mm), le débit de gaz porteur (5.5 l/min) et surtout le débit massique de poudre, fixé à 2.5 g/min. Un tel débit nous a permis d'élaborer des couches de hauteurs comprises entre 0.5 mm et 1 mm.

## 1.2 Traitement thermique

Les différents changements de phases et refroidissements-contraction rapides obtenus en fabrication additive par fusion laser impliquent des changements de volume et des forts gradients thermiques, à l'origine de contraintes internes.

Un traitement thermique de détensionnement a donc été réalisé avant l'usinage des éprouvettes de traction. Il a été réalisé dans un four à atmosphère contrôlée (sous argon) pendant une durée de 2h à une température de 550°C. Ces traitements thermiques ont été réalisés au Centre des Matériaux des Mines de Paris par J. D. Bartout.

## 2 PREPARATION METALLOGRAPHIQUE

### 2.1 Découpe et enrobage

La découpe des échantillons est réalisée à l'aide d'une tronçonneuse Struers DISCOTOM6. Afin de limiter au maximum l'échauffement et l'écrouissage, elle est effectuée sous un jet de lubrifiant composé d'eau et d'agent anti-corrosion, avec une vitesse de découpe n'excédant pas  $0.2 \text{ mm.s}^{-1}$ . L'échantillon est enrobé à chaud dans une résine phénolique thermodurcissable dans une enrobeuse de type PRESI Mecapress 3. Dans chaque enrobage de 40 mm de diamètre sont alors positionnés une coupe transversale et une coupe longitudinale des échantillons fabriqués.

### 2.2 Polissage

Le polissage mécanique permet de mettre dans un même plan la résine et l'échantillon, c'est ce que l'on appelle l'étape de dressage puis un polissage de finition permet d'obtenir une surface dite poli-miroir. Ces deux étapes ont été réalisées sur une machine Struers semi-automatique permettant de contrôler la force appliquée ainsi que la vitesse de rotation du plateau. Le protocole de polissage est décrit en Tableau 2-2.

Grade/type abrasif	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Abrasif	Temps de polissage
220	68	Diamant	5 min
1200	15	Diamant	2 min 30 s
9 $\mu\text{m}$	9	Diamant	6 min
OPS	0.03	$\text{SiO}_2$	7 min (25 min pour EBSD)

**Tableau 2-2 : Différentes étapes de polissage**

### 2.3 Attaque chimique

Deux solutions chimiques ont été utilisées pour l'attaque chimique : le réactif de Kroll (2 ml HF + 5 ml  $\text{HNO}_3$  + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) et le réactif de Weck (100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  + 5 g  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). Pour cela un coton est imbibé de solution, il est alors appliqué sur l'échantillon pendant une durée d'environ 12 secondes puis l'échantillon est rincé et immergé dans de l'eau afin de stopper la réaction chimique, avant d'être nettoyé à l'éthanol.

L'attaque chimique provoque des différences de reliefs par dissolution préférentielle des joints de grain d'une même phase ou des joints d'interphase. Dans le cas des CMM, les renforts céramiques ne sont pas attaqués et contribuent donc à l'apparition des reliefs.

### **3 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE**

L'étude des microstructures des différents matériaux réalisés par FDPL a été réalisée par microscopie optique et électronique à balayage. La technique d'EBSD a été utilisée quant à elle pour étudier les orientations cristallographiques des constituants des CMM élaborés. Enfin, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) ont été employés respectivement pour identifier et quantifier les phases en présence et vérifier la composition chimique des matériaux.

#### **3.1 Microscopie optique**

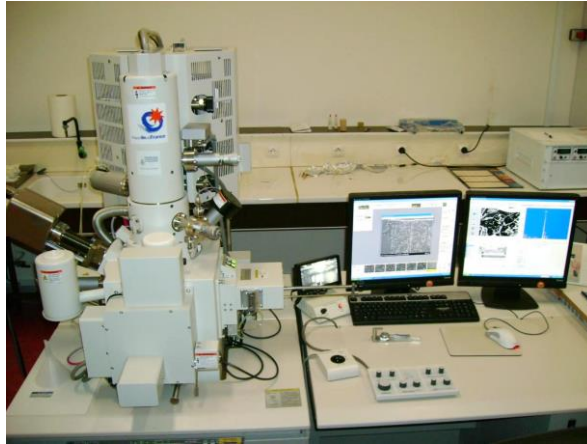
Les analyses microstructurales ont été effectuées sur un microscope optique ZEISS Imager M.2m équipé d'une caméra Axio CC1 pour des grossissements allant de x16 à x500. L'exploitation a été réalisée sur le logiciel Axio vision 64 bit. Ces analyses nous ont permis entre autres choses d'étudier la distribution des renforts et la taille des grains de la matrice.

#### **3.2 Microscopie électronique à balayage et EDS**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Différents aspects peuvent être étudiés selon la nature du signal analysé émis par l'échantillon tel que le contraste topographique (électrons secondaires), le contraste chimique et cristallographique (électrons rétrodiffusés).

La plupart des résultats MEB présentés dans ce mémoire ont été obtenus sur le MEB Hitachi 4800 II avec un canon à émission de champ (FEG) du laboratoire PIMM, pour des facteurs de grandissement compris entre x40 et x10000. Les analyses MEB ont surtout permis d'étudier la microstructure fine de la matrice titane et la morphologie des renforts. Une canne EDS (résolution 1  $\mu\text{m}$ ) a également permis d'analyser la composition chimique de la matrice.

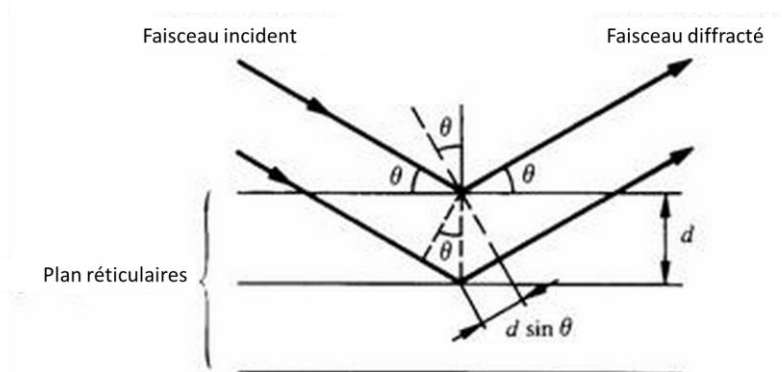
Des essais complémentaires ont été réalisés par C. Blanc du CEA-DEN (Saclay) sur un MEB à effet de champs et cathode chaude (JEOL MEB FEG 7000F) et par S. Baïz sur un MEB tungstène (ZEISS Evo MA10) du CNAM de Paris.



**Figure 2-4 : Microscope électronique à balayage HITACHI 4800 II**

### 3.3 Diffraction des rayons X

La technique d'analyse cristallographique par DRX repose sur l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique X. La surface à analyser est irradiée par un faisceau de rayons X et le réseau cristallin diffracte lorsqu'il se trouve en position de Bragg (Figure 2-5) et vérifie l'équation de Bragg (Eq 2-1).



**Figure 2-5 : Principe de la loi de Bragg**

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

**Eq 2-1**

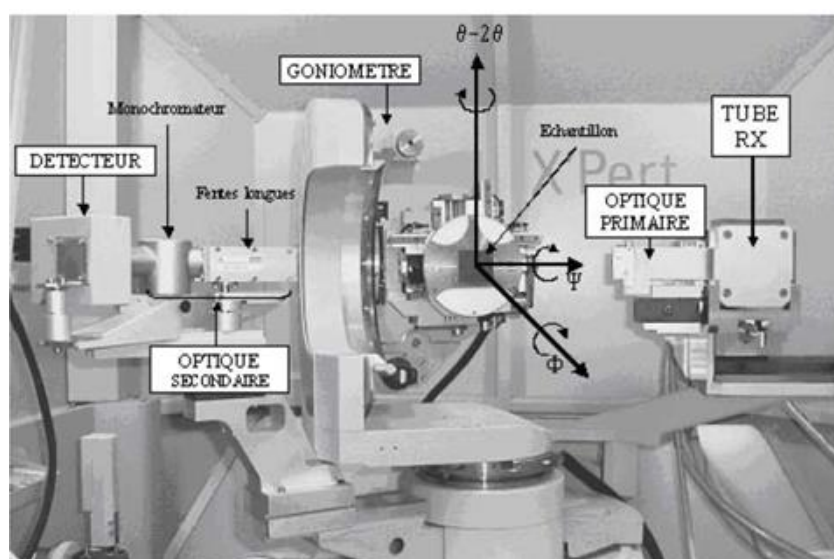
Avec :  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident,  $d_{hkl}$  : distance interréticulaire,  $\theta$  : angle de diffraction.

L'observation des raies de diffraction sous forme de diffractogrammes représentant l'intensité en fonction de l'angle  $2\theta$  permet, après indexation des différents pics et étude de leur intensité, d'obtenir les paramètres de maille, la nature des phases en présence, ainsi



que leur fraction volumique. Les différentes phases en présence ne pourront être identifiées que pour des fractions volumiques significatives ( $> 1$  à  $3\%$  vol.) et si la taille des objets diffractant n'est pas trop petite.

Le diffractomètre utilisé est un appareil X-Pert Philips. Il est constitué d'un tube à rayon X (dans notre cas une anode en cuivre), d'une optique primaire (fentes croisées), d'un goniomètre, d'une optique secondaire (fentes parallèles et fentes de Sollers) et d'un système de détection (Figure 2-6). Le montage utilisé est de type Bragg-Brentano.



**Figure 2-6 : Diffractomètre utilisé pour les analyses par DRX. (Ji, 2003)**

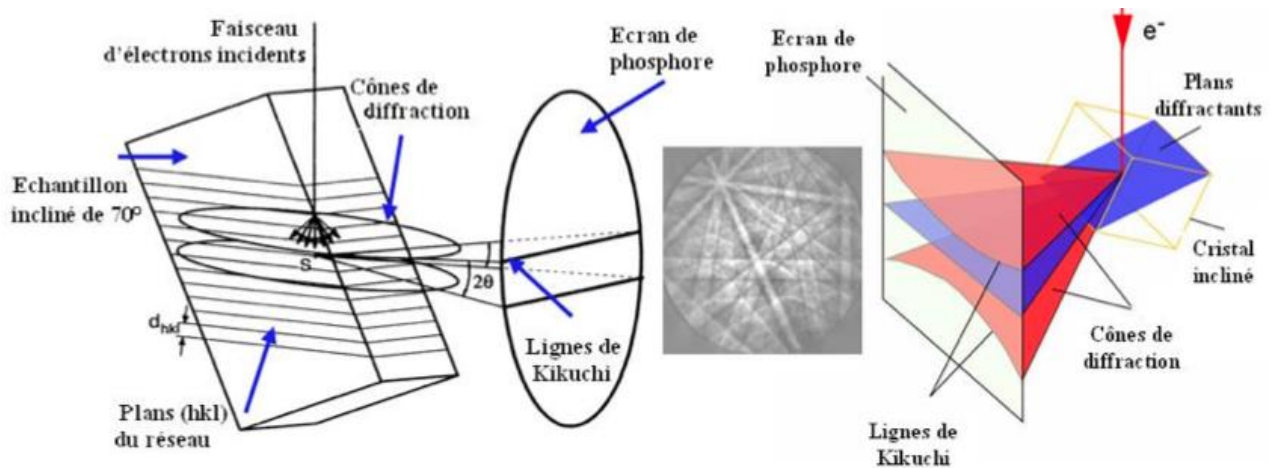
L'analyse des diffractogrammes a été réalisée par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel MAUD développé par L. Lutterotti (Université de Trento – Italy). La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental. Une des difficultés rencontrées vient du fait que la structure cristallographique de toutes les phases présentes doit être connue (Young, 1993). Les analyses par DRX ont été réalisées avec l'aide de V. Michel (laboratoire PIMM).

### 3.4 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'analyse par EBSD est une analyse locale de l'orientation cristallographique du matériau observé.

L'échantillon est bombardé d'électrons. Certains électrons vont alors être diffractés selon les conditions de Bragg, et former des cônes de diffraction. L'intersection de ces cônes avec un

écran phosphore va ainsi permettre de récupérer un ensemble de ligne de diffraction selon l'orientation cristallographique des plans diffractant. Le  $\frac{1}{2}$  angle au sommet de ces cônes étant proche de  $90^\circ$  (angle de Bragg  $\theta \approx 0^\circ$ ), ces lignes sont approximées par des droites. Ce diagramme porte le nom de diagramme de Kikuchi (Figure 2-7). Une indexation de ce diagramme permet de récupérer les orientations cristallographiques du matériau.



**Figure 2-7 : Formation des diagrammes de Kikuchi (Brisset, 2008)**

L'analyse EBSD des échantillons a été réalisée sur un système EBSD (TSL-EDAX caméra Hikari), installé sur un microscope électronique à balayage MEB-FEG ZEISS SUPRA 55VP. Le système opère généralement avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant de sonde de quelques nA (env. 2 à 3). Les données stockées durant l'acquisition sont traitées à l'aide du logiciel OIM Analysis (Orientation Imaging Microscopy).

Les analyses EBSD ont été réalisées par T. Baudin et F. Brisset au laboratoire de Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux (SP2M) de l'Université de Paris Sud.

### 3.5 Analyse du taux d'oxygène

Des mesures du taux d'oxygène au sein des murs fabriqués ont été réalisées par spectroscopie d'absorption infrarouge après fusion réductrice au CTIF (Centre Technique des industries de la Fonderie) à Sèvres.

## 4 CARACTERISATION MECANIQUE

### 4.1 Micro-dureté

Lors d'essais de micro-dureté Vickers, un indenteur pyramidal en diamant à base carrée, dont les faces opposées font un angle de 136° est appliqué pendant 15 secondes sur le matériau avec une charge  $P_d$  donnée permettant de marquer le matériau d'une empreinte résiduelle. La mesure des diagonales  $D_d$  en mm de l'empreinte pour une pression donnée ( $P_d$  en kgf) permet d'obtenir une dureté en Vickers par la relation :

$$HV = \frac{1,854 P_d (kgf)}{D_d^2 (mm^2)} \quad \text{Eq 2-2}$$

Des filiations verticales et horizontales ont été réalisées sur des coupes transversales des murs afin de vérifier l'homogénéité du matériau fabriqué.

L'appareil utilisé est un micro-duromètre automatisé CLEMEX CMT.HD, à pointe Vickers pour des charges de 5 à 500 gf. La charge utilisée pour nos essais est de 500 gf, cette charge a été retenue afin de pouvoir obtenir des tailles d'empreintes suffisamment grandes ( $\approx 50 \mu m$ ) pour donner une valeur de dureté moyenne de la microstructure, intégrant l'effet des renforts.

### 4.2 Mesure des modules d'Young par méthode ultrasonore

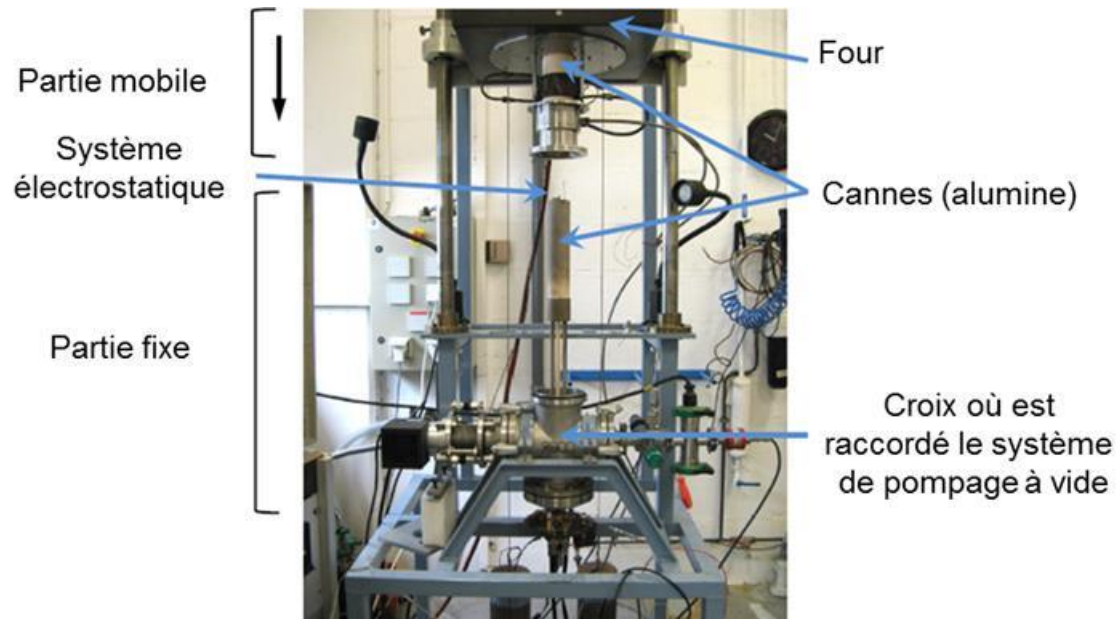
Le principe de la mesure des modules d'Young par méthode ultrasonore repose sur la détection par un système électrostatique capacitif de la fréquence de résonance d'une lame vibrante (échantillon) excitée par une électrode. Les mesures ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 600°C sous un vide secondaire. Une représentation du dispositif est présentée en Figure 2-8.

On peut alors établir une relation entre la fréquence de résonance et les propriétés élastiques du matériau testé (Eq 2-3).

$$E = 0,94645 Q \rho N_f^2 \frac{le^4}{he^2} \quad \text{Eq 2-3}$$

Avec :  $N_f$  : fréquence de résonance ( $s^{-1}$ ),  $\rho$  : masse volumique de l'échantillon ( $kg/m^3$ ),  $le$  : longueur de l'échantillon (m),  $he$  : épaisseur de l'échantillon (m),  $Q$  : facteur de correction.

Les mesures de modules d'Young par méthode ultrasonore ont été réalisées par P. Gadaud de l'institut P' de Poitiers.



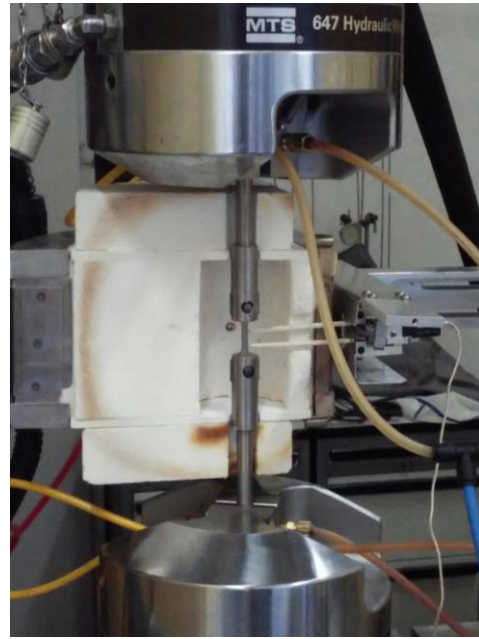
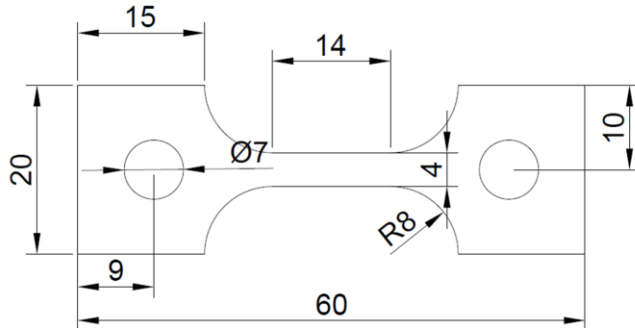
**Figure 2-8 : Montage expérimental de mesure de modules d'Young par méthode ultrasonore (Source Institut P')**

#### 4.3 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une presse hydraulique MTS 322.21 (100 kN) mettant en œuvre un vérin hydraulique piloté en déplacement ou en force. Par défaut, les données mesurées sont la force (kN), le déplacement de la traverse (mm). La déformation est obtenue grâce à un extensomètre ayant une longueur de jauge de 12 mm et qui peut fonctionner à des températures élevées (1200°C). Pour nos essais l'extensomètre n'a été utilisé que pour les essais à chaud (500°C).

Le dispositif de chauffage est un four résistif dont la consigne peut atteindre 1000°C. Un circuit de refroidissement par eau a été installé sur les mâchoires. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 0.2 mm / min.

Les éprouvettes élaborées pour l'étude sont des éprouvettes plates percées permettant ainsi d'utiliser un dispositif de rallonge nécessaire à la mise en œuvre du dispositif de chauffage. Elles ont été réalisées à partir de murs réalisés sur la machine Optomec. Ces murs ont été rectifiés puis découpés par découpe fil par la société ETM. La géométrie des éprouvettes de traction est présentée en Figure 2-9. Dans chaque mur, deux éprouvettes ont été prélevées dans le sens longitudinal (sens de fabrication parallèle aux couches) et une dans le sens transversal (perpendiculaire au sens de fabrication). L'étude a été réalisée uniquement sur le Ti-6Al-4V et sur le matériau composite Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C, pour trois paramètres différentes (P600V200, P600V400 et P400V200). Au total 18 éprouvettes ont été testées.



**Figure 2-9 : Géométrie des éprouvettes utilisées durant l'étude.**

#### 4.4 Caractérisation des propriétés sous chargement dynamique de type choc laser.

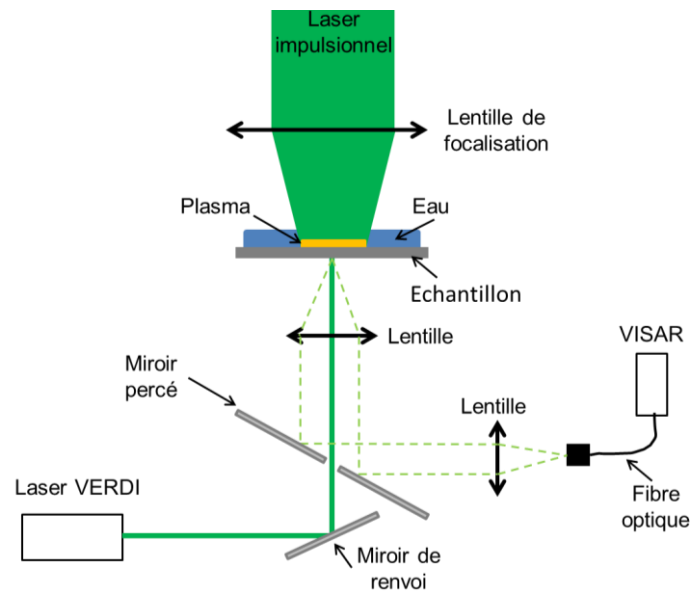
Utilisé en régime de confinement par eau du plasma, le choc laser (Fabbro & al., 1998) permet, à partir d'une impulsion laser de quelques ns, de solliciter les matériaux métalliques sous des pressions comprises entre 1 GPa et 7 GPa, et avec des vitesses de déformation de l'ordre de  $10^6 \text{ s}^{-1}$  (Figure 2-10).

En couplant un impact laser à une technique vélocimétrique VISAR (Figure 2-10) (Velocimetry Interferometer System for Any Reflector) on peut alors mesurer le profil de vitesse de surface libre d'une cible accélérée par un choc, par analyse du décalage Doppler Eq 2-4. Celui-ci met en évidence l'évolution de la longueur d'onde de la lumière réfléchie par la cible en fonction de la variation de la vitesse de la face arrière de la cible (Bolis, 2004).

Effet Doppler :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda(t) - \lambda_0}{\lambda_0} = - \frac{2 U_L(t)}{cl} \quad \text{Eq 2-4}$$

Avec :  $\lambda$  : longueur d'onde de la lumière réfléchie (m),  $\lambda_0$  : longueur d'onde du faisceau sonde (532 nm pour le vert),  $U_L(t)$  : vitesse de la surface de mesure (m/s),  $cl$  : vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ )



**Figure 2-10 : Schéma de principe du choc laser et du montage VISAR (Courapied & al., 2015)**

A partir des mesures de vitesses de surface libre  $U_L$ , on peut alors accéder à des valeurs de pression ( $P_L = \frac{1}{2} \rho \cdot V_s \cdot U_L$ , avec  $\rho$  = densité et  $V_s$  = vitesse du son), et en particulier au seuil de transition élastoplastique sous choc. Cette transition se manifeste par un précurseur élastique qui traduit la différence de célérité entre les ondes élastiques et plastiques. Nous avons donc utilisé cette technique pour caractériser les limites d'élasticité sous choc des matériaux élaborés par fabrication additive.

## Partie 2 : Optimisation des mélanges et des jets de poudre

### 1 INTRODUCTION

La maîtrise des procédés de fabrication directe par fusion de poudre projetée passe par une optimisation des poudres utilisées et des jets de poudre mis en œuvre, en particulier lorsque cette poudre est composée d'un mélange de particules dissemblables. En effet, la nature des poudres, la forme et la stabilité des jets de poudre conditionnent l'interaction avec le laser et le substrat fondu, donc la géométrie des structures fabriquées, et le rendement de l'interaction.

Pour des raisons de facilité, les composites à matrice titane de notre étude ont été élaborés à partir de mélanges de poudres de titane, et de renforts céramiques plutôt qu'à partir de poudres pré-alliées. Ce chapitre est donc consacré à la caractérisation des poudres, à l'optimisation des différents mélanges de poudre, ainsi qu'à l'optimisation des jets de poudre mis en œuvre au cours de l'étude.

### 2 LES DIFFERENTS TYPES DE POUDRES UTILISES

#### 2.1 Types de poudres et fournisseurs

##### 2.1.1 Matrice

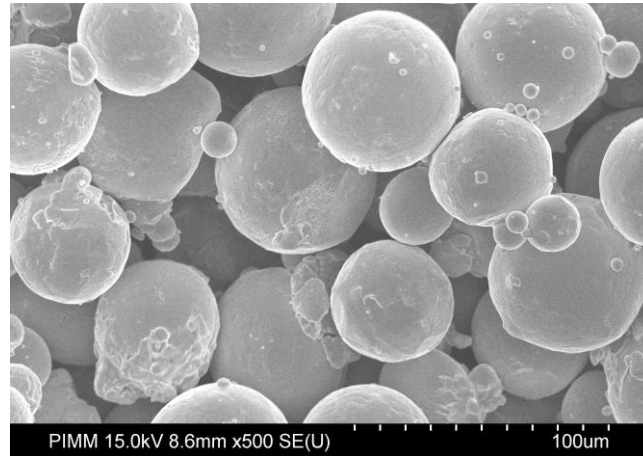
Seul l'alliage de titane Ti-6Al-4V a été utilisé comme matrice, mais avec deux granulométries différentes 25-45  $\mu\text{m}$  et 45-75  $\mu\text{m}$  (dénomination fournisseur). Ces deux poudres ont été distribuées par TLS Technik (Allemagne) et proviennent de trois lots différents. Comme on peut le voir, dans le tableau suivant, la composition chimique fournie par le certificat matière correspond bien à un alliage de Ti-6Al-4V (Tableau 2-3).

Elem	Ti	Al	V	C	Fe	O	N	H	Y	Zn	Mg
%	Bal.	6.2	4.1	0.02	0.19	0.15	0.01	0.001	<0.001	<0.001	<0.02

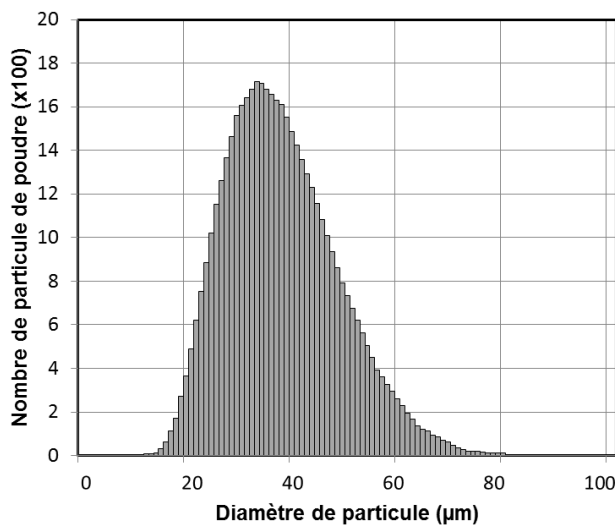
**Tableau 2-3 : Composition chimique des poudres de Ti-6Al-4V fournies**

Ces poudres ont été élaborées par atomisation gazeuse. Dans ce procédé, le matériau initial est tout d'abord fondu dans un creuset. Un flux de gaz inerte est alors injecté transversalement au métal liquide qui s'écoule par gravité et entraîne la sphéroïdisation des

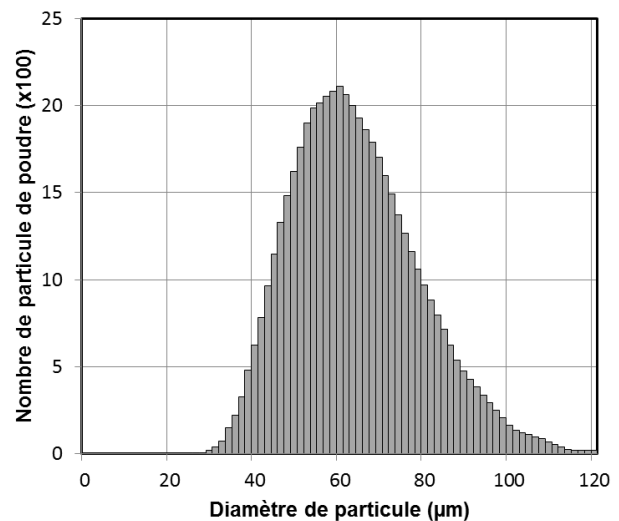
gouttes de métal liquide, puis la solidification rapide des grains de poudre formés. Il en résulte de grains de poudre totalement sphériques (Figure 2-11). Des tamisages successifs de la poudre permettent ensuite d'obtenir des poudres de granulométrie choisie.



**Figure 2-11 : Poudre sphérique de Ti-6Al-4V**



**Figure 2-12 : Histogramme de taille de la poudre Ti-6Al-4V 25-45  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 35 \mu\text{m}$ )**



**Figure 2-13 : Histogramme de taille de la poudre Ti-6Al-4V 45-75  $\mu\text{m}$  ( $D_{50} = 60 \mu\text{m}$ )**

Les histogrammes des deux granulométries de poudre (Figure 2-12, Figure 2-13) ont été obtenus par la technique de granulométrie laser au Centre des Matériaux sur un granulomètre Malvern Mastersizer 3000 (voie sèche et voie liquide) ou au laboratoire PIMM sur un granulomètre CILAS 920L (voie liquide).



### 2.1.2 Poudres de renforts céramiques

La granulométrie des poudres utilisées est un paramètre important qui influence la projection. Pour assurer de bonnes conditions de projection (jet stable et correctement focalisé), l'expérience montre que la granulométrie du renfort et de la matrice doivent être la plus proche possible et de taille supérieure à 25  $\mu\text{m}$ .

Trois renforts différents ont été utilisés. Le  $\text{B}_4\text{C}$  et le  $\text{TiC}$  ont été fournis par la société NEYCO (France). Le troisième,  $\text{ZrB}_2$  a été fournis par la société H.C. Starck (Allemagne). On trouvera ci-dessous la composition chimique des différentes poudres, issue de la fiche matière des fournisseurs. Les différentes poudres utilisées comme renforts ont été élaborées par broyage mécanique. Leurs géométries ne sont donc plus sphériques mais anguleuses comme on peut le voir par exemple en Figure 2-14 pour la poudre de  $\text{B}_4\text{C}$ .

(a)						
	El	B	C	Cl	F	Ca
<b><math>\text{B}_4\text{C}</math></b>	%	79.84	19.96	0.075	0.025	<0.001

(b)										
	El	Ti	C	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
<b><math>\text{TiC}</math></b>	%	49.75	49.75	0.020	0.01	0.007	0.001	0.005	0.005	0.003

(c)								
	El	Zr	B	C	O	N	Fe	Hf
<b><math>\text{ZrB}_2</math></b>	%	Bal	18.8	0.1	0.3	0.18	0.07	1.8

**Tableau 2-4 : Compositions chimiques (% massique) (a) de la poudre de  $\text{B}_4\text{C}$ , (b) de la poudre de  $\text{TiC}$ , (c) de la poudre de  $\text{ZrB}_2$**

Pour chaque renfort, les granulométries sont différentes :

- Le  $\text{B}_4\text{C}$  a une granulométrie semblable à celle de la matrice Ti-6Al-4V 25-45  $\mu\text{m}$  (Figure 2-14).
- Deux granulométries de  $\text{TiC}$  ont été utilisées : (1) une granulométrie élevée correspondant à un diamètre moyen  $D_{50}$  de 90  $\mu\text{m}$  et une granulométrie fine avec un diamètre moyen  $D_{50}$  de 4  $\mu\text{m}$  (Figure 2-15).
- Deux granulométries de poudre de  $\text{ZrB}_2$  ont également été testées: (1) une granulométrie fine ( $D_{50} < 10 \mu\text{m}$ ) présentant une forte volatilité et un faible rendement. (2) une poudre de granulométrie plus importante ( $D_{50} \approx 50 \mu\text{m}$ ). Les histogrammes correspondant se trouvent en Figure 2-16.

(a)

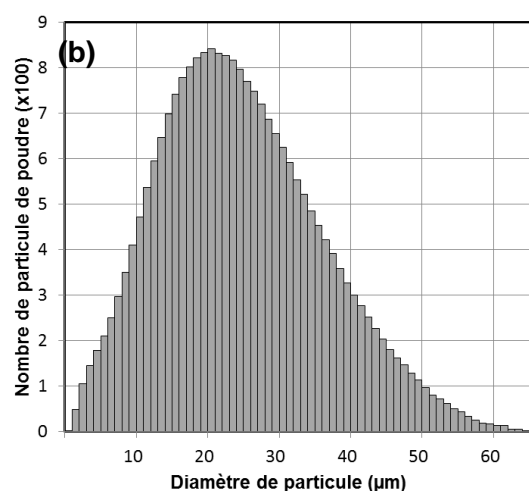
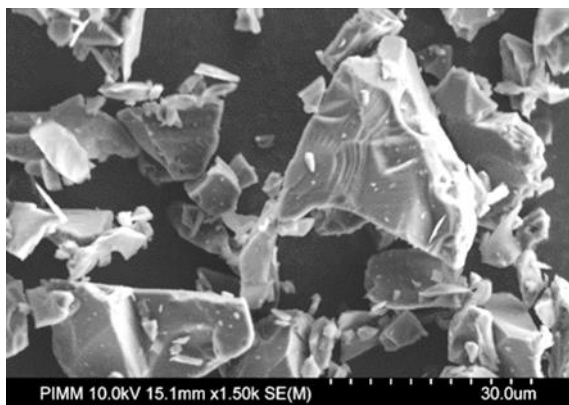


Figure 2-14 : (a) Poudre anguleuse de  $B_4C$  obtenue par broyage mécanique, (b) Histogramme de taille de poudre de  $B_4C$  ( $D_{50} = 25 \mu m$ )

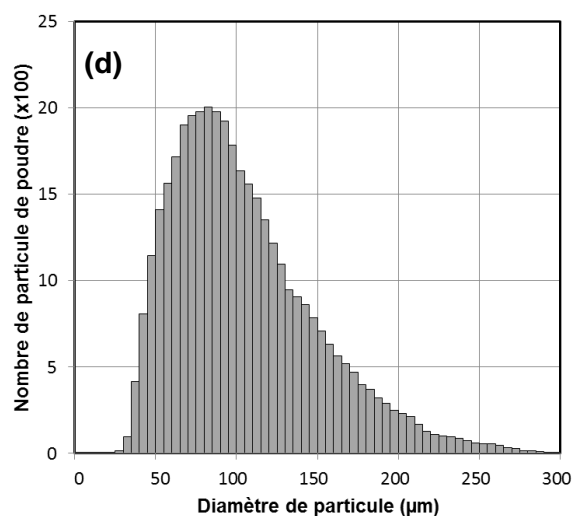
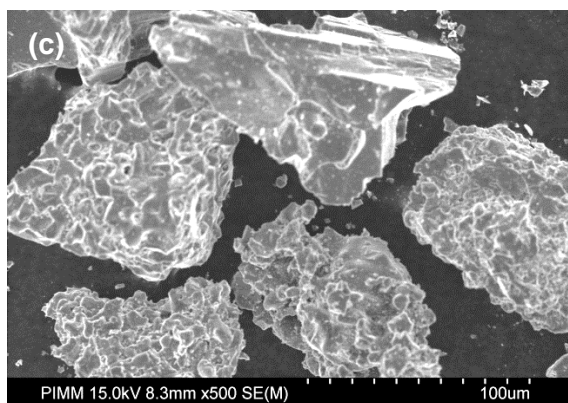
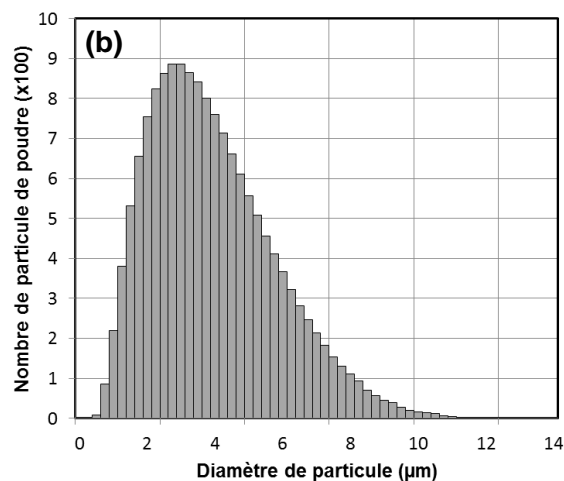
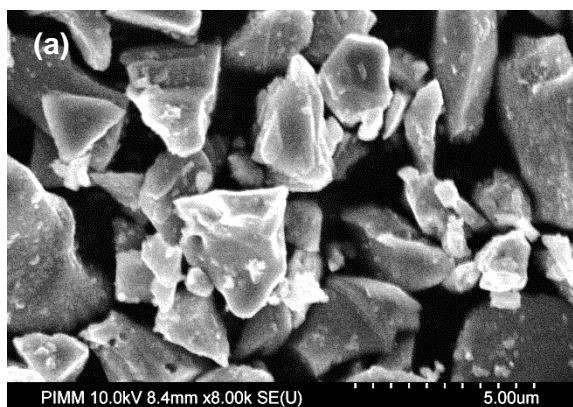
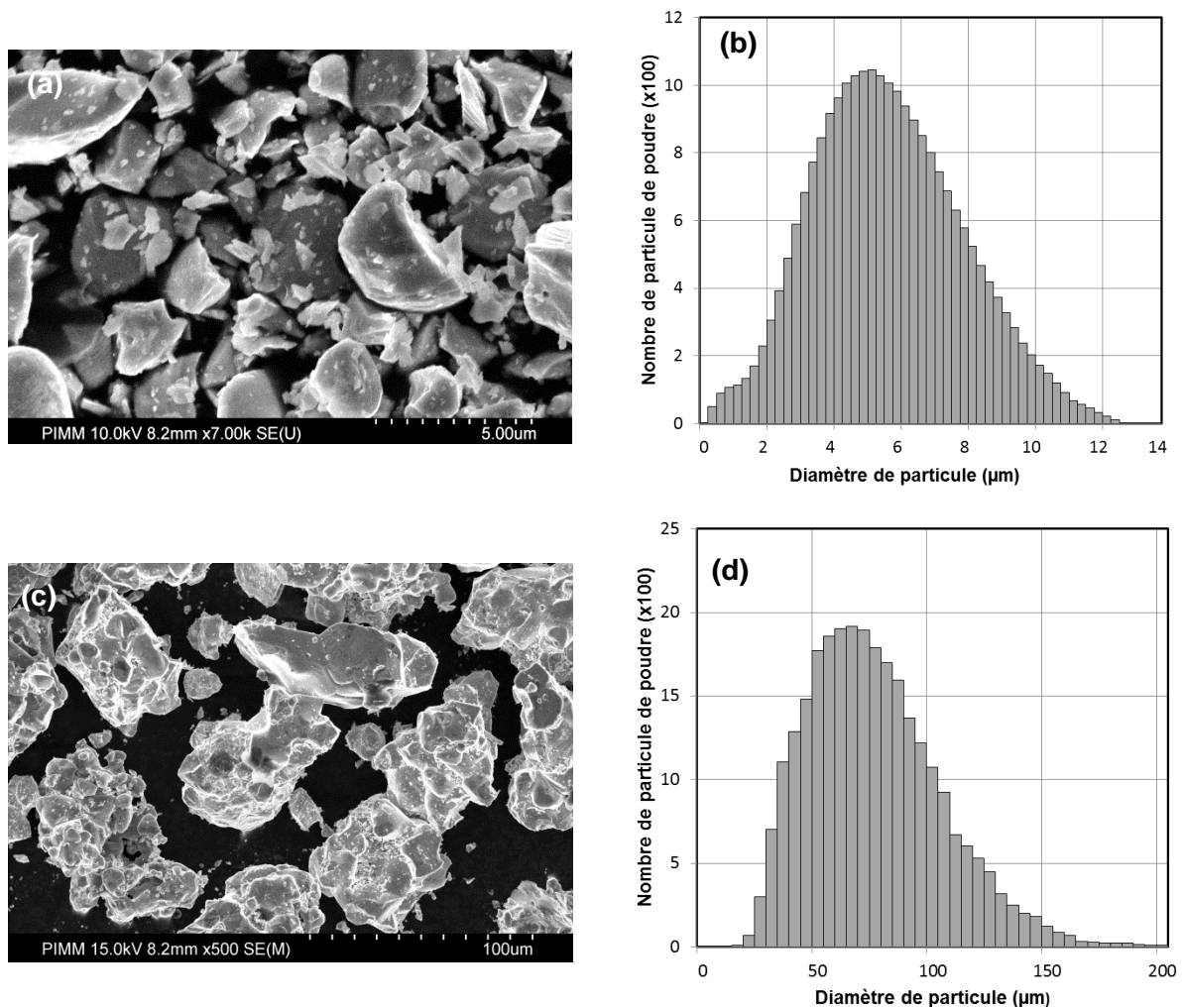


Figure 2-15 : (a) Poudre TiC fine, (b) histogramme de taille correspondant ( $D_{50} = 3 \mu m$ ), (c) Poudre TiC grossière, (d) histogramme de taille correspondant ( $D_{50} = 90 \mu m$ )



**Figure 2-16 : (a) Image MEB de la poudre ZrB<sub>2</sub> fine, (b) histogramme de taille correspondant ( $D_{50} = 6 \mu\text{m}$ ), (c) Image de la poudre ZrB<sub>2</sub> grossière, (d) histogramme de taille correspondant ( $D_{50} = 60 \mu\text{m}$ )**

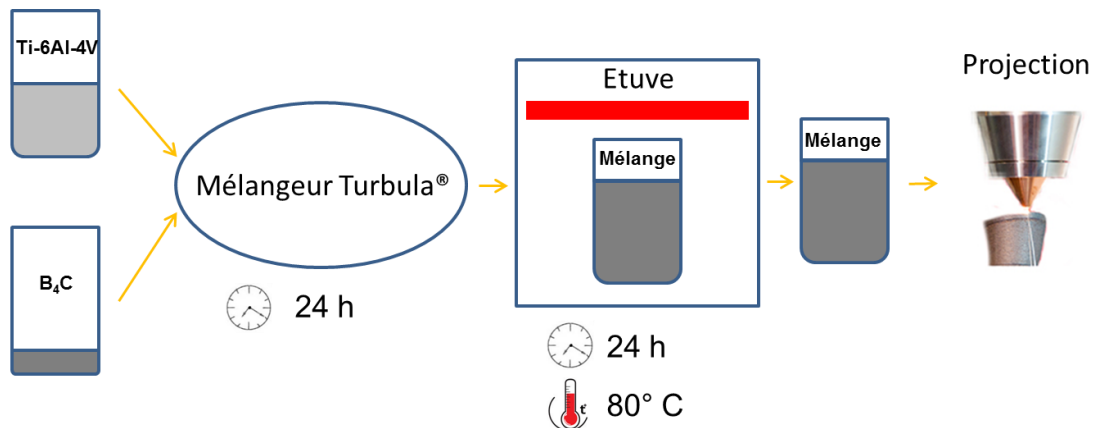
### 3 REALISATION DES MELANGES

#### 3.1 Mélanges Ti-6Al-4V / B<sub>4</sub>C

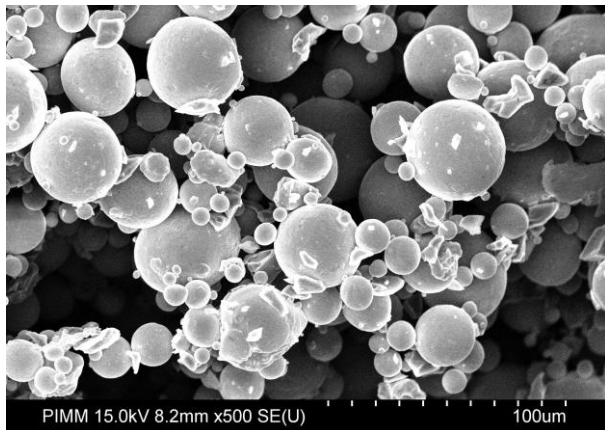
Les mélanges mettant en jeu le renfort B<sub>4</sub>C sont réalisés par un mélangeur Turbula®, sous atmosphère non contrôlée, à mouvements tridimensionnels elliptiques alternés basés sur la rotation, la translation et l'inversion (théorie géométrique de Schatz). Les mélanges sont réalisés pendant 24 heures en considérant des conditions de remplissage particulières (un tiers de poudre pour deux tiers de vide dans le récipient du mélangeur) permettant d'assurer un bon degré d'homogénéisation. Dans un second temps, les mélanges sont étuvés à 80°C avant projection (Figure 2-17).

Trois mélanges différents ont été réalisés, avec trois concentrations de  $B_4C$  différentes, 0.5 %, 1.5 % et 3 % en masse (Figure 2-18 et Figure 2-19).

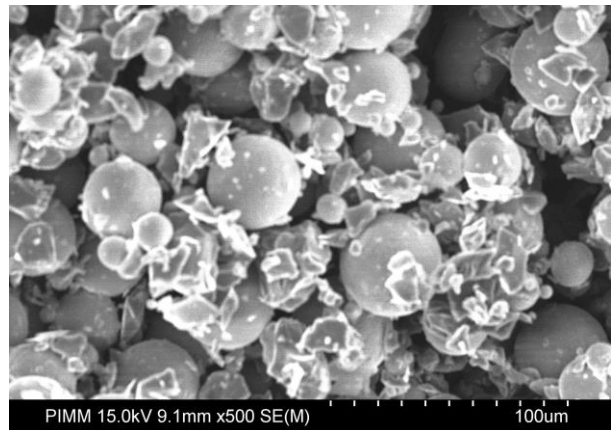
On remarque que, même si peu de particules de  $B_4C$  se sont incrustées dans les particules de Ti-6Al-4V, des granulométries du même ordre de grandeur permettent d'obtenir un mélange relativement homogène susceptible d'entraîner une qualité de projection satisfaisante comme nous le verrons ultérieurement.



**Figure 2-17 : Illustration du principe de mélange Ti-6Al-4V +  $B_4C$**



**Figure 2-18 : Mélange de poudre Ti-6Al-4V + 1.5 % en masse de  $B_4C$**



**Figure 2-19 : Mélange de poudre Ti-6Al-4V + 3 % en masse de  $B_4C$**

### 3.2 Mélanges Ti-6Al-4V / TiC

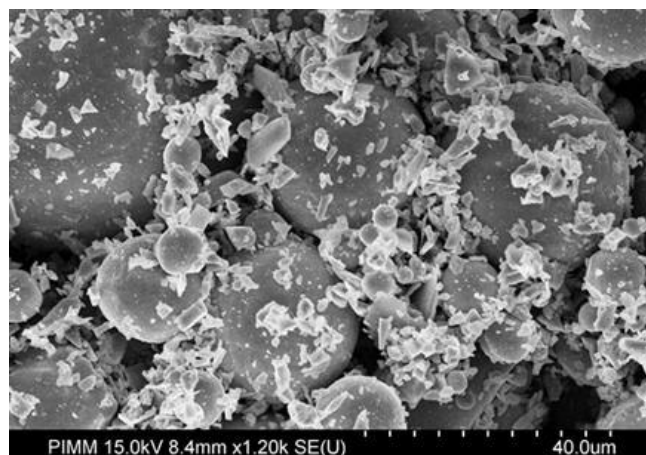
La proportion de TiC utilisée dans les mélanges a été variable. Dans les premiers essais une faible proportion de TiC ( $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) a été utilisée (5 % massique) puis, suite à l'étude microstructurale et à la faible quantité de renfort présent dans le matériau, des proportions plus importantes (10 et 15 % massique) ont été utilisées pour essayer d'augmenter la quantité de renfort réellement présent dans le matériau après fabrication.

La difficulté rencontrée avec les renforts TiC de petite taille est liée à la capacité des grains à former des agglomérats en raison de leur surface spécifique importante. L'agglomération de la poudre dans la buse et les tuyaux d'alimentation rend alors la projection difficile et instable. De même, la poudre de TiC de petit diamètre moyen présente une volatilité importante qui perturbe la forme du jet, et fait chuter le rendement du procédé.

La solution retenue a donc été d'incruster les particules dures de TiC dans les grains de la matrice de Ti-6Al-4V ductile. Pour cela trois procédés de mélange ont été mis en œuvre : un mélange par voie liquide (Rotovap®), un mélange à sec (Turbula®) et un mélange par broyage en voie sèche et en voie liquide (broyeur planétaire).

#### 3.2.1 *Mélange par voie liquide.*

Le mélange par voie humide est réalisé par un Rotovap® qui permet d'associer un mélange mécanique à un système d'évaporation permettant ainsi de mélanger les poudres dans un milieu humide. La poudre à mélanger est mise en solution dans un ballon rempli de méthanol. Un bain d'huile chauffant permet de faire évaporer le liquide et donc de sécher le mélange de poudre. Un mouvement de rotation du ballon assure le mélange de la poudre.

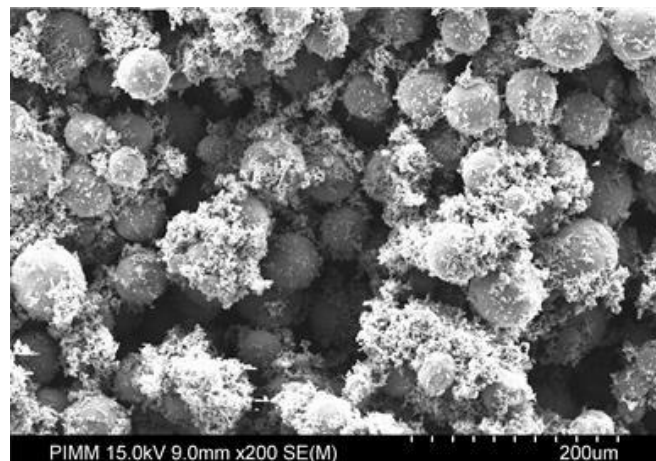


**Figure 2-20 : Mélange au Rotovap® d'un mélange TiC / Ti-6Al-4V**

Comme on peut le constater sur la Figure 2-20, une grande quantité de poudre de TiC (environ 75 %) n'est pas agglomérée sur les grains de Ti-6Al-4V. Les essais de projection réalisés sur ce mélange montreront qu'il n'est pas satisfaisant, une quantité trop importante de renforts ne parvenant pas dans le bain liquide lors du procédé de par leur caractère trop volatil.

### 3.2.2 *Mélange par voie sèche.*

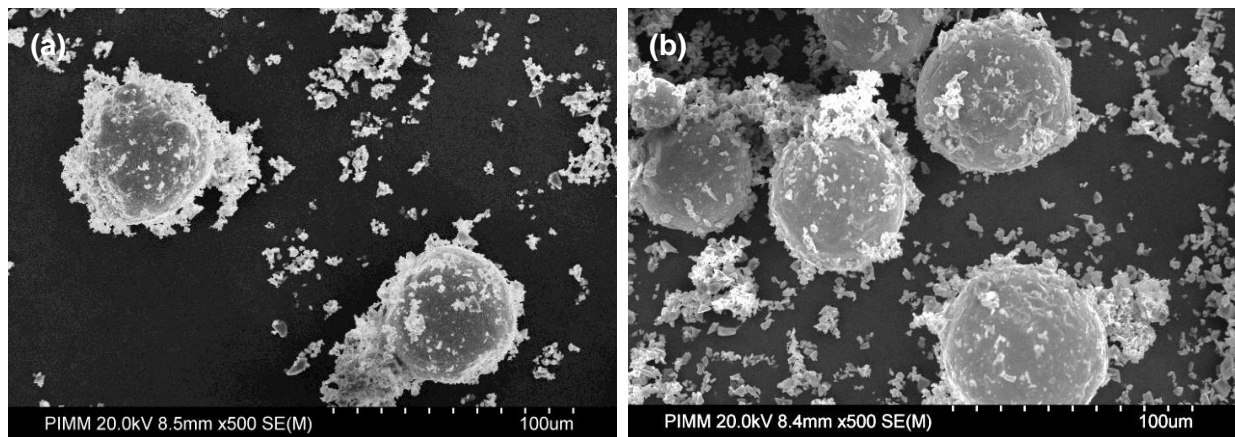
Avec les mêmes conditions que celles utilisées pour le mélange Ti-6Al-4V / B<sub>4</sub>C, le mélange par voie sèche a été réalisé grâce à un Turbula®. L'observation du mélange (Figure 2-21) permet de constater que, par rapport à la voie liquide, une plus grande partie de poudre de TiC est incrustée dans les grains de Ti-6Al-4V, même si une quantité non négligeable de TiC ( $\approx 50\%$ ) reste non agglomérée sur les particules de Ti-6Al-4V et gêne la mise en œuvre de la projection. Un troisième type de mélange a donc été envisagé.



**Figure 2-21 : Mélange par Turbula® de TiC / Ti-6Al-4V (15 % massique)**

### 3.2.3 *Broyage mécanique*

Le broyage du mélange est la troisième solution envisagée. Il a été réalisé dans un broyeur planétaire à atmosphère contrôlée (Argon) en utilisant six billes en acier 100C6 pendant une durée de 8 heures. Les mélanges ont été réalisés à l'Université Catholique de Louvain, soit à sec soit en milieu liquide (utilisation d'éthanol).



**Figure 2-22 : (a) Mélange par broyage à sec, TiC / Ti-6Al-4V (15% massique), (b) Mélange par broyage humide, TiC / Ti-6Al-4V (15% massique)**

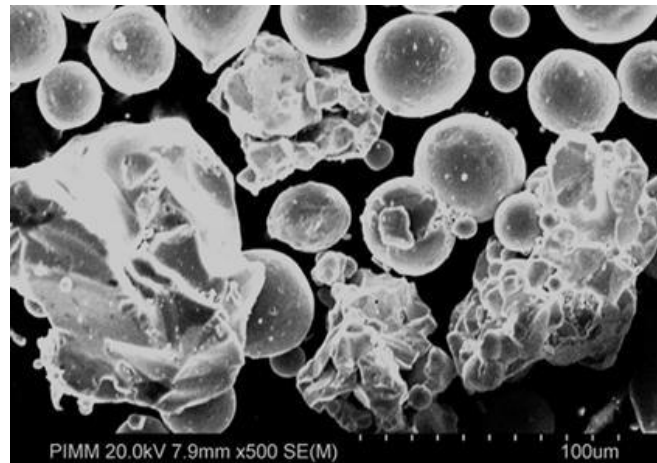
Les différentes analyses MEB des mélanges par broyage montrent que :

- dans tous les cas, une partie de la poudre de TiC ne s'agglomère pas sur le titane (> 50 %),
- la voie liquide, en limitant cette proportion non agglomérée, est plus avantageuse que la voie sèche,
- le broyage mécanique a déformé les grains de poudre de Ti-6Al-4V qui ont perdu leur sphéricité initiale.

Comme nous le verrons plus loin, les jets de poudres obtenus sur des mélanges 10 % massique de TiC / Ti-6Al-4V ne se sont toujours pas avérés suffisamment stables (constants + reproductibles) pour permettre la mise en place du procédé. Des travaux complémentaires d'optimisation du broyage pourraient être menés. L'utilisation de matériaux plus durs (WC) pour les billes de broyage et le bol (WC) pourraient être utilisés.

### 3.3 Mélanges Ti-6Al-4V / ZrB<sub>2</sub>

Pour le diborure de zirconium, le mélange est constitué de poudre de Ti-6Al-4V de granulométrie 45-75  $\mu\text{m}$  et de 10 % massique de poudre de ZrB<sub>2</sub> sous deux granulométries différentes. Dans le premier cas (granulométrie fine  $D_{50} = 6 \mu\text{m}$ ) le mélange est réalisé par voie sèche dans les mêmes conditions que le mélange à base de B<sub>4</sub>C. Ce mélange n'a pas permis d'obtenir des jets de poudre satisfaisants. Un second mélange obtenu avec des  $D_{50}$  de l'ordre de 60  $\mu\text{m}$  a donc été utilisé. Ce nouveau mélange de poudre réalisé au Turbula® pendant 24h s'est avéré homogène (Figure 2-23) parfaitement projetable.



**Figure 2-23 : Mélange de poudre 10 % massique  $ZrB_2$  / Ti-6Al-4V pour  $D_{50}$  du  $ZrB_2$  = 60  $\mu m$**

#### **4 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA COULABILITE DE LA POUDRE**

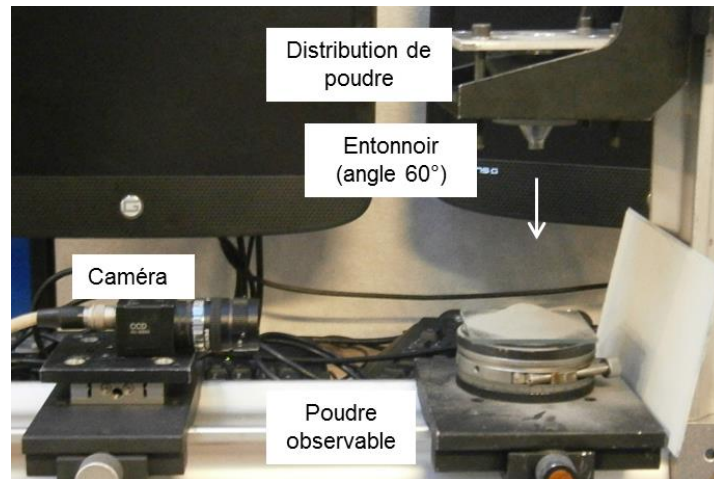
La fabrication directe par projection laser, est un procédé qui exige des qualités de poudre rigoureuses et des capacités d'écoulement importantes. Une poudre qui n'est pas assez fluide sera difficilement entraînée par le gaz vecteur en un jet homogène, donc difficilement projetable. A cette notion de coulabilité vient cependant s'ajouter un autre facteur important: la volatilité du grain de poudre. Ainsi, en dessous d'un certain diamètre de grain, et quelle que soit la coulabilité de la poudre, le grain n'est plus entraîné par le gaz en sortie de buse, et dévie du jet principal. L'étude de la coulabilité des poudres mises en jeu dans le procédé de FDPL a été réalisée par Kovalev (Kovalev & al., 2011), qui a simulé les trajectoires des particules lors du procédé et les différents problèmes thermodynamiques qu'elles rencontrent lors de la projection.

##### **4.1 Montage expérimental**

Une étude portant sur la coulabilité des différents mélanges de poudre mis en œuvre dans la thèse a donc été menée. Pour cela un banc d'essai, basé sur la mesure d'angles de talus, a été réalisé spécifiquement. Les essais ont été mis au point à partir des normes (ASTM, 1999) et (ASTM, 1997) ainsi qu'à partir des essais réalisés par (Santomaso & al., 2003). Comme on peut le voir sur la figure suivante (Figure 2-24), le banc est constitué de différentes parties. La poudre est mise dans un entonnoir en verre (de rugosité faible) avec un angle de 60°. La poudre s'écoule donc sur une plaque de verre située sous l'entonnoir. Une caméra est placée sur le banc afin de pouvoir obtenir des clichés des tas de poudre



obtenus. L'angle de talus  $\alpha$ , formé entre le tas de poudre et la plaque en verre, est alors mesuré de chaque côté du tas, puis après une rotation de  $90^\circ$  du talus autour de la verticale. Pour chaque mélange de poudre, cinq écoulements sont réalisés ce qui permet de réaliser une étude statistique pour les différents mélanges.



**Figure 2-24 : Montage du banc de coulabilité**

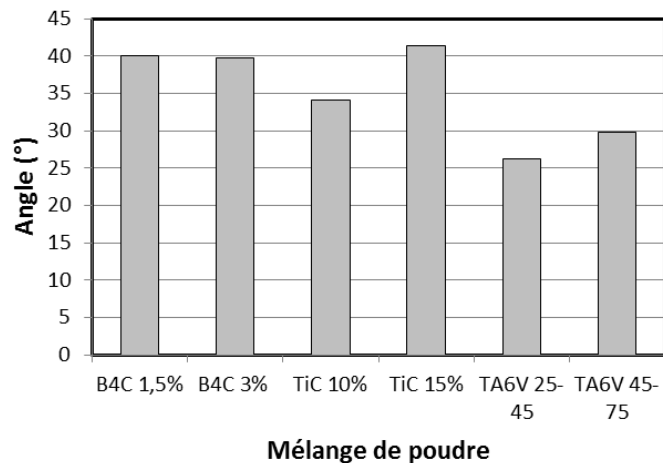
### 4.2 Résultats

Plus les angles de talus obtenus sont faibles, plus la poudre est fluide.

On constate (Figure 2-25) que pour la poudre de Ti-6Al-4V pure, la granulométrie a un impact direct sur la coulabilité de la poudre : plus la poudre est fine et meilleur est son écoulement ( $26^\circ$  pour la poudre 25-45  $\mu\text{m}$  contre  $30^\circ$  pour la poudre 45-75  $\mu\text{m}$ ).

Lorsque l'on observe les résultats obtenus pour les deux mélanges Ti-6Al-4V (25-45) / TiC avec une concentration de 10 et 15 % en masse, on constate que le pourcentage de renfort influe sur la coulabilité du mélange: plus le taux de renfort est important, plus l'angle de talus est élevé ( $34^\circ$  à 10 % TiC et  $41^\circ$  à 15 % TiC), et moins bon est l'écoulement du mélange.

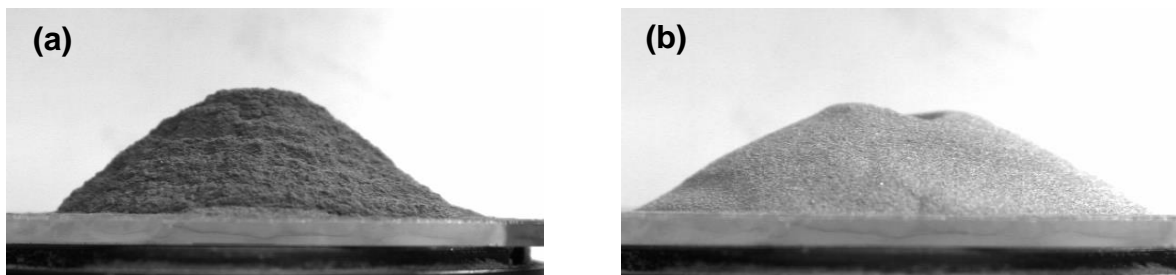
Par contre, pour le mélange Ti-6Al-4V /  $\text{B}_4\text{C}$ , le pourcentage de renfort ne semble pas avoir un impact sur la coulabilité du mélange. Les angles de talus mesurés sont similaires ( $40^\circ$ ) pour les deux mélanges. Enfin, dans tous les cas, les mélanges de poudre présentent des angles de talus supérieurs à ceux obtenus sur Ti-6Al-4V.



**Figure 2-25 : Angles de talus moyens des différents mélanges de poudre étudiés**

Deux exemples d'écoulements sont présentés en Figure 2-26. Le premier est un mélange  $B_4C$  /Ti-6Al-4V et le second est constitué de Ti-6Al-4V pur. Des agglomérats de poudre sont systématiquement observés dans les mélanges de poudre contenant du TiC ou du  $B_4C$ . Ces agglomérats constituent la principale problématique rencontrée lors de la projection de la poudre car ils obstruent les canalisations de poudre.

On remarquera par la suite qu'en augmentant la taille des particules de céramique et en augmentant les débits de gaz porteur, on réduit considérablement la présence des agglomérats dans la buse et les canalisations.



**Figure 2-26 : (a) observation d'un mélange de poudre 3%massique  $B_4C$  / Ti-6Al-4V, (b) observation de poudre de Ti-6Al-4V (45-75  $\mu m$ )**

Au final, les caractérisations de la coulabilité des poudres par la méthode des angles de talus, si elle paraît utile pour prédire l'étalement des poudres en fusion lit de poudre SLM (Dumoulin, 2013) reste à démontrer en FDPL. Nous allons voir dans la section suivante que l'angle de talus ne peut pas être considéré comme le paramètre pertinent. Seule l'étude de la forme des jets de poudre permettra donc de conclure.

## 5 CARACTERISATION DES JETS DE POUDRE

La taille du jet de poudre et sa distribution spatiale ont une influence directe sur l'interaction avec le bain liquide métallique. Pouvoir disposer d'un jet de poudre le plus concentré spatialement permet ainsi d'augmenter le rendement d'interaction en permettant au jet d'être complètement occlus dans la zone fondue dans laquelle la poudre est injectée.

Différents facteurs peuvent affecter la qualité du jet de poudre : (1) les petites particules sont volatiles et peuvent dévier du jet de poudre en sortie de buse et ne plus alimenter plus le bain liquide, (2) des particules de renforts non sphériques peuvent modifier la forme du jet. L'étude de la stabilité des jets de poudre correspondant aux différents mélanges de poudre mis en œuvre lors de l'étude a donc une réelle importance.

### 5.1 Montage expérimental

Dans notre configuration expérimentale, la poudre est projetée coaxialement au faisceau laser, avec un plan de convergence (plan focal poudre (PFP)) situé à 8 mm de la sortie de la buse de projection (Figure 2-1). Ce PFP (Figure 2-27) correspond à la partie la plus étroite et la plus concentrée du jet de poudre, qui mesure de l'ordre de 2.5 mm de diamètre ( $\approx 1.5$  fois la taille du spot laser).

Pour analyser les différents jets de poudre, un jet de poudre optimisé (qui représente un jet de poudre concentré avec peu de poudre volatile en jouant sur le débit massique de poudre, sur le gaz porteur ...) a tout d'abord été réalisé et visualisé grâce à un éclairage latéral par LED permettant de faire diffuser la lumière par les particules de poudre (Figure 2-28). Dans un second temps, les différents jets de poudre lui ont été comparés, avec un débit massique constant de  $2.5 \text{ g.min}^{-1}$ .

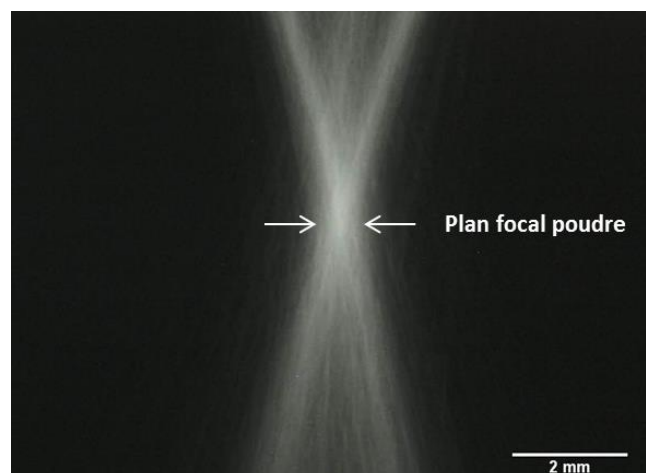
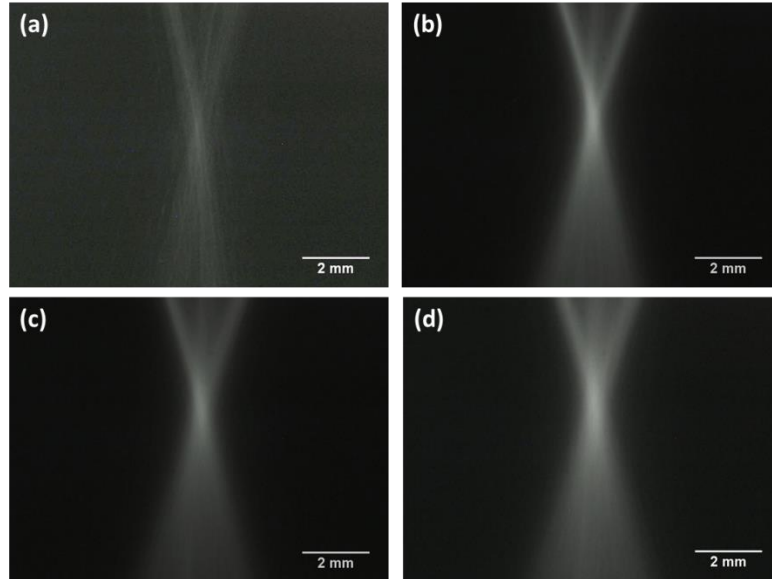


Figure 2-27 : Jet de poudre optimisé (poudre de Ti-6Al-4V)

## 5.2 Influence du débit de gaz porteur

Pour obtenir un débit massique de poudre constant et régulier, deux paramètres de projection peuvent être ajustés : (1) la vitesse de déplacement des plateaux d'alimentation de poudre et (2) le débit de gaz porteur, donc sa vitesse fluide en sortie de buse. La nature du gaz porteur (Ar ou He) ayant peu d'influence (Morville, 2013) sur la qualité des jets de poudre, elle ne sera donc pas étudiée. Pour réaliser cette étude on a fait varier le débit de gaz de 3.5 l/min à 10.5 l/min afin d'entraîner une poudre de Ti-6Al-4V de granulométrie 25-45  $\mu\text{m}$ . Il en résulte que le débit de gaz porteur a un impact sur le jet de poudre: à la fois la morphologie globale du jet et le diamètre au plan focal poudre varient. Ainsi, plus le débit de gaz porteur est important, plus la dispersion du jet de poudre augmente (Figure 2-28). Pour la suite de l'étude il sera fixé à 5.5 l/min, une valeur déjà optimisée lors de travaux antérieurs (Gharbi, 2013) au sein du laboratoire. Ce débit permet d'éviter que les buses ne se bouchent, tout en assurant un jet de poudre le plus concentré possible. En dessous de 4 l/min, la force de trainée appliquée par le gaz sur la particule et l'entraînement qui en résulte sont insuffisants pour compenser son poids combiné aux frottements particule-système de projection.



**Figure 2-28 : Influence du débit de gaz  $D_g$  sur les jets de poudre Ti-6Al-4V 25-45  $\mu\text{m}$ , (a)  $D_g = 3.5$  l/min, (b)  $D_g = 5.5$  l/min, (c)  $D_g = 10$  l/min, (d)  $D_g = 12.5$  l/min**

### 5.3 Influence de la taille des particules de renforts (Ti-6Al-4V / TiC)

Lors de la réalisation des mélanges, plusieurs granulométries de renfort ont été utilisées. Un problème de rendement et de robustesse du procédé est vite apparu pour des granulométries de renfort fines ( $< 10 \mu\text{m}$ ) en TiC ou en  $\text{ZrB}_2$ . L'influence de la granulométrie des poudres projetées sur la qualité des jets de poudre a donc été étudiée, uniquement sur les poudres de TiC. La Figure 2-29 et la Figure 2-30 montrent bien la dégradation du jet de poudre pour une granulométrie fine de TiC, il existe donc une taille minimale de renfort et de particule, de l'ordre de  $15\text{-}20 \mu\text{m}$  au-delà de laquelle le mélange n'est plus projetable dans des conditions optimales. On estime en comparant le pourcentage de TiC dans le matériau à la quantité initiale de TiC projeté, que seules 50 % des particules de TiC projetées arrivent dans un bain liquide de 3 mm de largeur pour des granulométries  $< 10 \mu\text{m}$ .

### 5.4 Influence du taux de renforts (mélange $\text{B}_4\text{C}$ / Ti-6Al-4V)

Les mélanges de poudre que nous avons utilisés pour la réalisation de CMTi comportent différents taux de  $\text{B}_4\text{C}$ , avec pour objectif une modification de la microstructure finale du matériau. Trois mélanges de  $\text{B}_4\text{C}$  / Ti-6Al-4V avec trois concentrations différentes 0.5 %, 1.5 % et 3 % en masse ont été analysés par imagerie optique du jet éclairé diffusant la lumière suivie d'une analyse d'image sur le logiciel ImageJ. La morphologie des jets de poudre et la largeur minimale des diamètres de jet au niveau des PFP ne varient pratiquement pas (Figure 2-31 et Figure 2-32) en fonction de la concentration en  $\text{B}_4\text{C}$ , ce qui peut s'expliquer par les faibles taux de  $\text{B}_4\text{C}$  utilisés. A condition que la taille des particules du mélange soit proche, et malgré des particules de renforts non sphériques, la qualité du jet n'est pas altérée par rapport à une poudre homogène de Ti-6Al-4V. Ce résultat contredit en partie les analyses de coulabilité de poudre indiquant des angles de talus élevés pour les mélanges  $\text{B}_4\text{C}$  / Ti-6Al-4V.

Une seconde méthode d'analyse du jet de poudre a également été utilisée. Cette méthode déjà utilisée dans (Gharbi, 2013) est basée sur le déplacement, selon les axes x et y, d'une plaque percée positionnée au niveau du plan focal du jet de poudre. En pesant la quantité de poudre projetée à travers le trou (de diamètre 0.35 mm) pendant un temps fixe (2 min) on en déduit le débit massique surfacique local ( $D_m^*$  en  $\text{g}/(\text{s.m}^2)$ ) pour différentes positions de la plaque sous le jet (Figure 2-33). La comparaison avec la méthode optique est globalement satisfaisante surtout sur la partie centrale du jet (Figure 2-32 (b)), ce qui permet de valider cette dernière.

A partir des distributions expérimentales, on définit alors une fonction analytique du débit massique surfacique qui est de type quasi-Gaussienne. (Eq 2-5). Cette distribution sera utilisée dans le chapitre suivant pour le calcul des rendements d'interaction poudre / zones fondues. Toutefois cette distribution est également tracée en Figure 2-32 (b) dans le but de

comparer cette méthode analytique aux deux méthodes expérimentales. On peut ainsi vérifier la pertinence du modèle analytique.

$$D_m^* = n \times D_m^0 \times \exp\left(-\frac{n(x^2+y^2)}{r_{jet}^2}\right) \quad \text{Eq 2-5}$$

Avec :  $D_m^*$  : débit massique surfacique local,  $D_m^0 = \frac{D_m}{S}$  : débit massique surfacique moyen ( $\text{g.s}^{-1}.\text{m}^2$ ),  $r_{jet}$  : rayon du jet de poudre,  $n$  : coefficient fixe, dans notre cas 15.

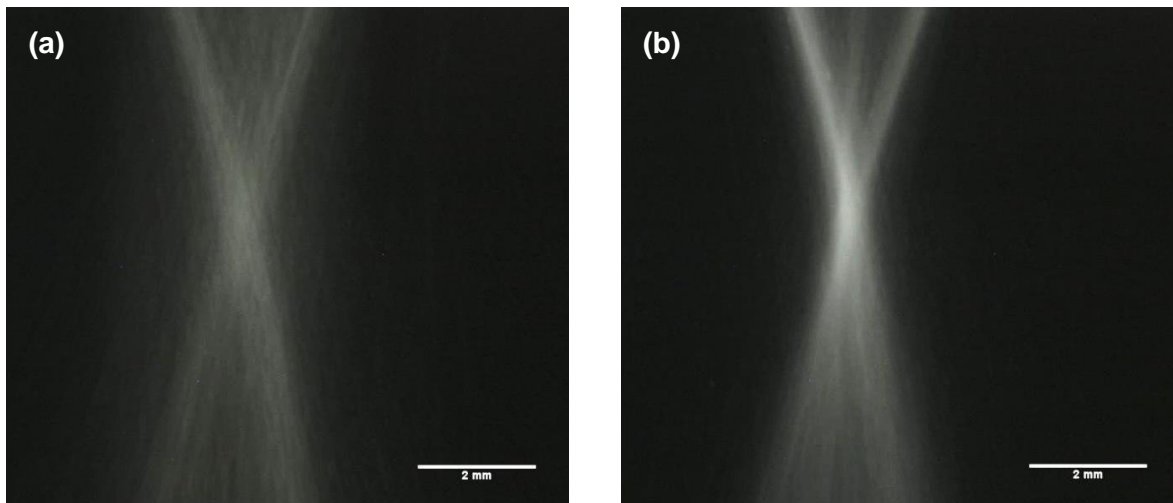


Figure 2-29 : (a) jet de poudre dégradé pour une taille de particule de TiC inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , (b) jet de poudre pour des particules de TiC de plus de 10  $\mu\text{m}$

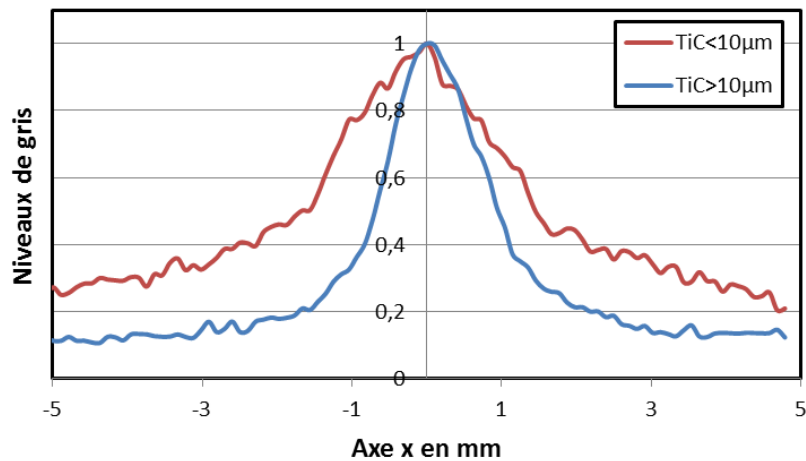
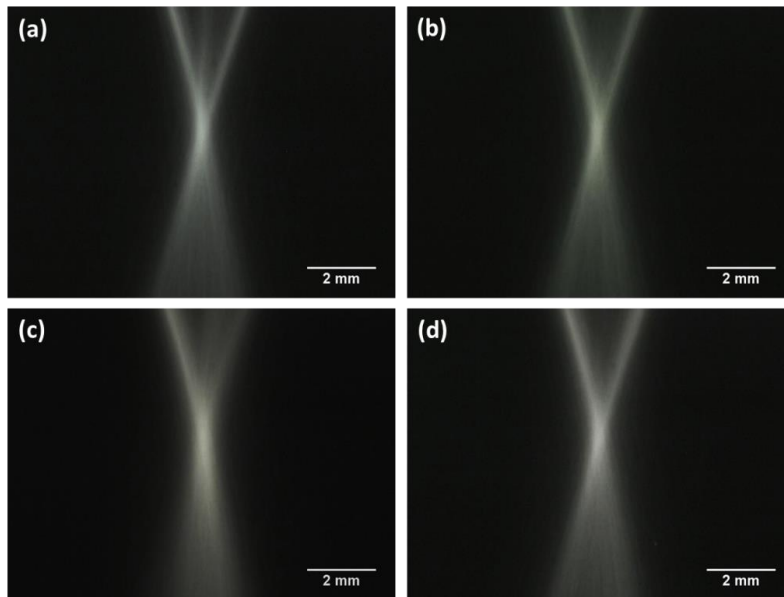
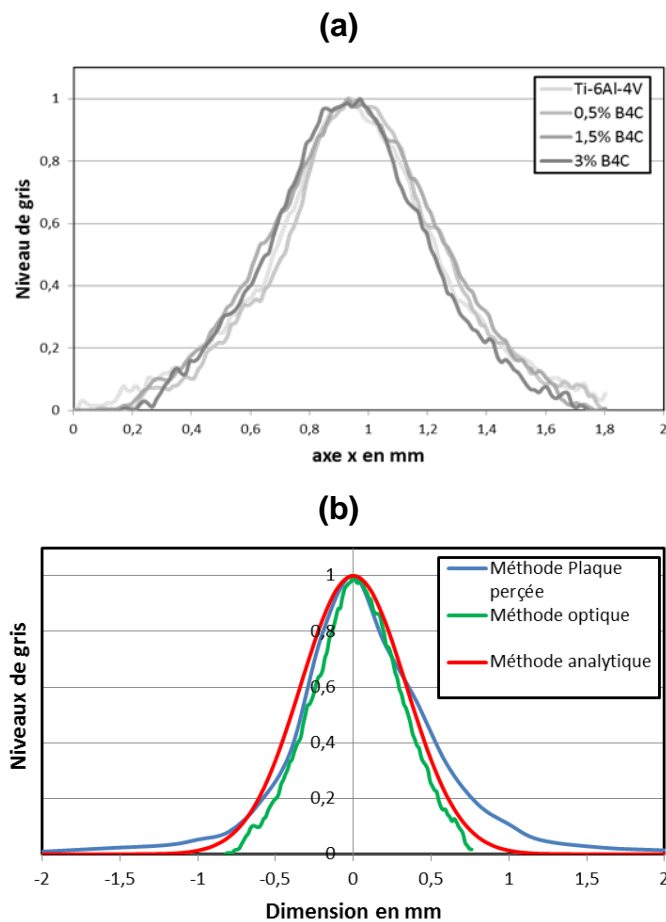


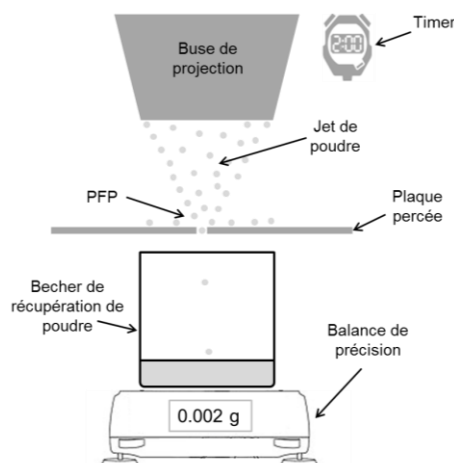
Figure 2-30 : Comparaison par analyse d'image des jets pour des TiC < 10  $\mu\text{m}$  et des TiC > 10  $\mu\text{m}$



**Figure 2-31 : Influence du taux de  $B_4C$  sur la morphologie du jet de poudre : (a) poudre Ti-6Al-4V 25-45  $\mu m$ , (b) poudre 0.5% wt  $B_4C$  + Ti-6Al-4V, (c) poudre 1.5% wt  $B_4C$  + Ti-6Al-4V, (d) poudre 3% wt  $B_4C$  + Ti-6Al-4V**



**Figure 2-32 : (a) Analyse d'image des largeurs de jets au PFP pour différentes concentrations de  $B_4C$  (niveaux de gris : 0 = noir, 1 = Blanc), (b) Comparaison des jets de poudre par les trois méthodes : analytique, optique, plaque percée**



**Figure 2-33 : Schéma de principe de la méthode de la plaque percée**

## 6 CONCLUSION :

Ce chapitre était consacré d'une part à la description des techniques expérimentales utilisées, d'autre part à l'étude et l'optimisation des mélanges et des jets de poudre pour l'élaboration de composites à matrice titane.

Différentes granulométries de poudre ont été utilisées, que ce soit pour la matrice Ti-6Al-4V (25-45  $\mu\text{m}$  et 45-75  $\mu\text{m}$ ) ou pour les différents types de renforts céramiques (TiC, ZrB<sub>2</sub> et B<sub>4</sub>C).

L'utilisation d'une granulométrie de renforts de taille réduite (< 10  $\mu\text{m}$ ) qui paraît attractive sur un plan métallurgique pour former des renforts fins s'est avérée incompatible avec l'obtention de mélanges homogènes, et la mise en œuvre de jets de poudre suffisamment concentrés, quel que soit le mode de préparation de la poudre (mélange par voie sèche ou liquide, broyage). Pour cette raison nous avons essentiellement retenu pour la suite de l'étude des poudres céramiques B<sub>4</sub>C de taille de grain similaire aux poudres de Ti-6Al-4V.

Certains essais ont malgré tout été réalisés sur des mélanges Ti-6Al-4V + TiC à priori moins adaptés au procédé de projection et sur Ti-6Al-4V + ZrB<sub>2</sub> qui a des qualités de projection comparables au mélange Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C.

Dans ces conditions, les jets de poudres B<sub>4</sub>C / Ti-6Al-4V optimisés pour la fabrication de composites à matrice titane sont finalement semblables (diamètre maximal au plan focal poudre  $\approx$  2.5 mm) à ceux réalisés avec de la poudre métallique Ti-6Al-4V de granulométrie similaire, et ce quel que soit le taux de renforts.

Un protocole expérimental de préparation de poudre a finalement été validé pour la suite de l'étude, qui intègre les phases de mélange et de conditionnement des poudres et qui permet de disposer de jets de poudre les plus concentrés possibles, tout en étant stables dans le temps.





### *Chapitre III*

## **Elaboration de composites Ti-6Al-4V + TiC**



## INTRODUCTION

Ce chapitre résume les quelques études mises en œuvre au début de la thèse pour aboutir à la fabrication de composites Ti-6Al-4V + TiC présentant une répartition homogène de carbures de petite dimension ( $< 10 \mu\text{m}$ ) susceptibles d'être bénéfique vis-à-vis des propriétés mécaniques. Il s'inscrit dans la continuité d'études de faisabilité antérieures résumées ci-dessous.

### 1 BILAN DES ETUDES ANTERIEURES

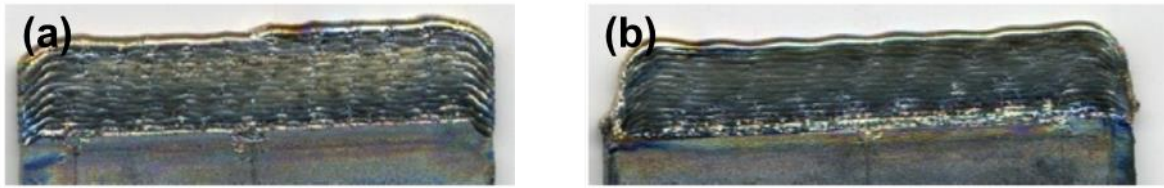
Trois études antérieures à la thèse ont évalué la possibilité d'obtenir des composites Ti-6Al-4V + TiC en utilisant des pourcentages massiques de TiC variables (compris entre 7 % et 30 %), un débit massique réduit (1-2 g/min) permettant d'obtenir des états de surface satisfaisants, et des tailles moyennes de particules Ti-6Al-4V et TiC respectivement de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$  et  $75 \mu\text{m}$ .

#### 1.1 Premiers essais de fabrication de CMTi Ti-6Al-4V + TiC

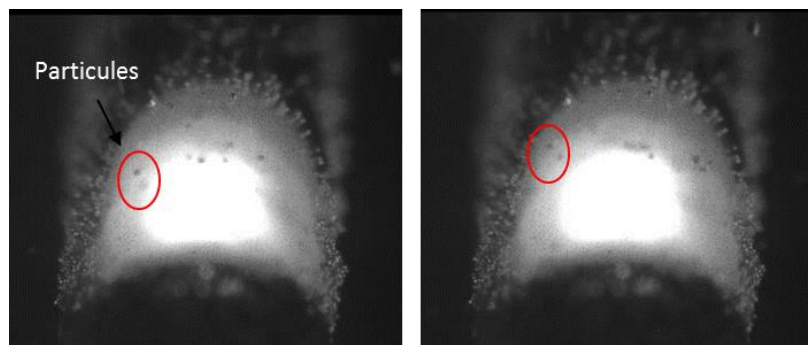
Cette première étude (Racle, 2010) a été consacrée à la mise en œuvre instrumentée de murs en composites renforcés par 15 à 30 % TiC (Figure 3-1), et à la simulation numérique thermique du procédé. Dans un premier temps, l'analyse par caméra rapide des mouvements de particules TiC dans la zone fondue (Figure 3-2) a mis en évidence peu de différence par rapport à une zone fondue équivalente exclusivement composée de Ti-6Al-4V, avec des mouvements de convection centrifuges à une vitesse proche de 0.5 m/s, liés aux gradients de température et de tension superficielle en zone fondue (convection de Marangoni).

En considérant des tailles de particules TiC de l'ordre de  $50\text{-}125 \mu\text{m}$ , le problème principal rencontré lors de l'étude est la présence d'un grand nombre de particules TiC non dissoutes ou partiellement dissoutes (de l'ordre de 3-4 % pour 15 % TiC et jusqu'à 7 % pour 30 % TiC). Le reste des particules initiales s'est dissout dans la zone fondue sursaturée en titane et a cristallisé sous forme de dendrites primaires de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de long, ou sous forme de globules TiC eutectiques censés avoir été formés en fin de solidification (Figure 3-3).

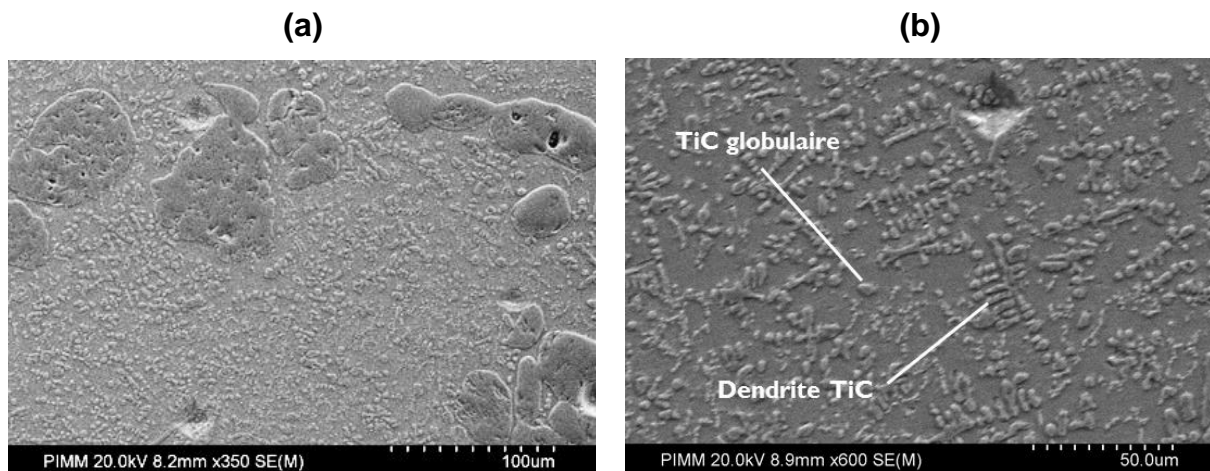
Les modes d'élaboration TiC des composites obtenus par fusion laser sont donc de deux types : ex-situ (particules TiC mouillées par le liquide TiC et partiellement fondues) ou in-situ (dissolution totale et cristallisation de nouveaux renforts TiC).



**Figure 3-1 : Murs à 15 % TiC obtenus pour différents paramètres procédé, (a) P350V200, (b) P400V400**



**Figure 3-2 : Mouvements centrifuges ( $V_p \sim 0.5$  m/s) des particules TiC dans les ZF (15 % TiC, particules 100  $\mu$ m, P400V200 (vue de face,  $f = 3$  kHz)**



**Figure 3-3 : Microstructure obtenue par fabrication laser directe à partir d'un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 15% TiC) – P450V200, (a) TiC partiellement dissout, (b) présence de TiC dendritique et globulaire**

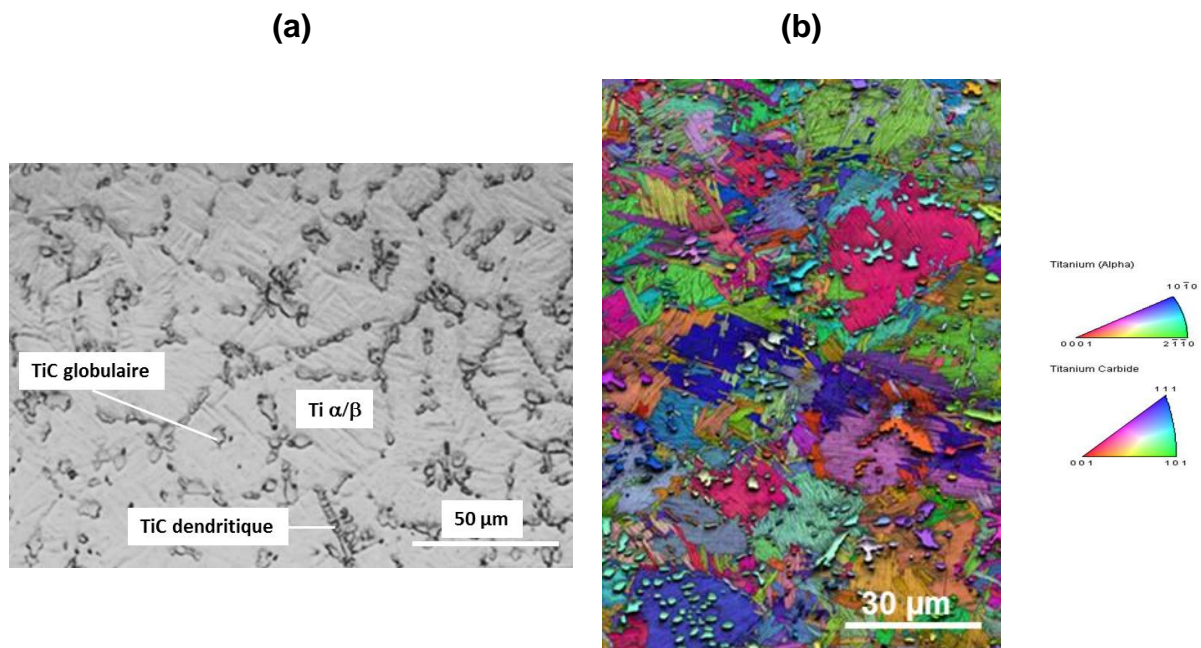
## 1.2 Limitation du nombre d'infondus

Différentes évolutions (Mbaye, 2011) ont été proposées lors de l'étude précédente : (1) diminution de la taille des TiC initiaux ( $< 75 \mu$ m ou  $< 50 \mu$ m), (2) réduction du pourcentage de

TiC (10 % massique), (3) augmentation du débit massique global ( $1 \text{ g.min}^{-1} \rightarrow 2 \text{ g.min}^{-1}$ ) donc des hauteurs des couches dans le but d'éliminer complètement les TiC non fondus.

Les résultats obtenus font état d'une microstructure plus homogène (Figure 3-4 (a)), avec la quasi-absence de TiC non dissouts, et le maintien d'une microstructure de TiC dendritiques et globulaires formés par fusion-cristallisation in-situ dans le titane liquide. Une analyse visuelle des cartographies EBSD permet de déduire que la taille des anciens grains  $\beta$  diminue (d'environ  $150 \mu\text{m}$  sur le Ti-6Al-4V à  $30 \mu\text{m}$  avec la présence de TiC) par rapport à la matrice  $\alpha / \beta$  en lattes parallèles non renforcée (Figure 3-4 (b)).

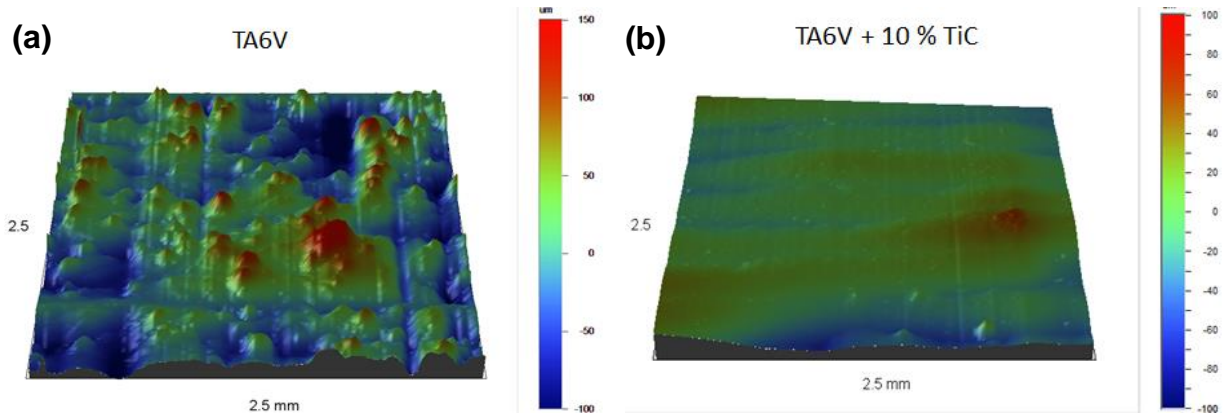
Enfin, les caractérisations mécaniques effectuées (dureté Vickers sous  $0.2 \text{ kgf}$  + traction quasi-statique à  $20^\circ\text{C}$ ) mettent en évidence un durcissement homogène de l'ordre de  $+15\%$  par rapport au Ti-6Al-4V non renforcé ( $400 \text{ HV}_{0.2} \Rightarrow 460 \text{ HV}_{0.2}$ ), mais une chute de la résistance à rupture  $R_m$  ( $-10\%$ ) et l'absence totale de domaine plastique en traction.



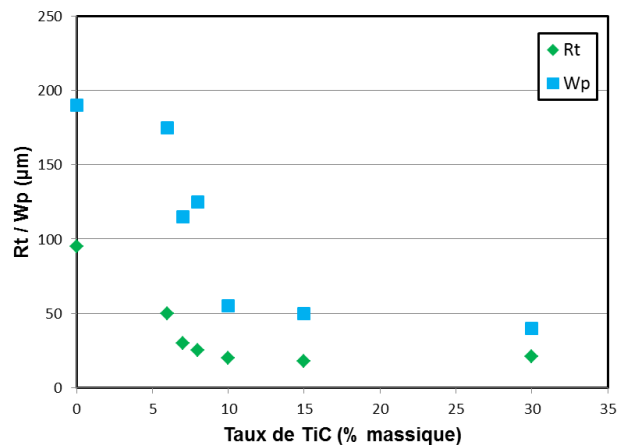
**Figure 3-4 : Microstructure obtenue par FDPL à partir d'un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 10 % TiC) – P450V200,  $D_m=2 \text{ g.min}^{-1}$  : (a) Microscope optique, (b) Cartographie EBSD (Mbaye, 2011)**

Autre résultat intéressant: les murs obtenus pour différents taux de TiC présentent, à paramétrie laser identique, une importante différence d'état de surface entre les matériaux renforcés et non-renforcés (Figure 3-5). On constate (Figure 3-6) une réduction des paramètres  $W_p$  (ondulation maximale = hauteurs des ménisques latéraux liés à la périodicité des couches) et  $R_t$  (amplitude de rugosité maximale) en fonction du taux de renfort. Pour un taux de renfort supérieur à 10 % TiC, on obtient ainsi des valeurs de  $W_p$  et  $R_t$  proches de  $50 \mu\text{m}$  et  $15 \mu\text{m}$ , environ 4 fois inférieures à celles mesurées sur le matériau sans renforts.

Cette réduction de la rugosité est attribuée à un effet tensio-actif du carbone présent dans le matériau à hauteur de 1-3 % massique.



**Figure 3-5: Comparaison des profils 3D obtenus pour les matériaux (a) Ti-6Al-4V et (b) Ti-6Al-4V + 10 % TiC pour des conditions de fabrication similaire (P400V400)**



**Figure 3-6: Evolution des paramètres d'ondulation  $W_p$  et de rugosité  $R_t$  en fonction du taux de TiC (P400V200)**

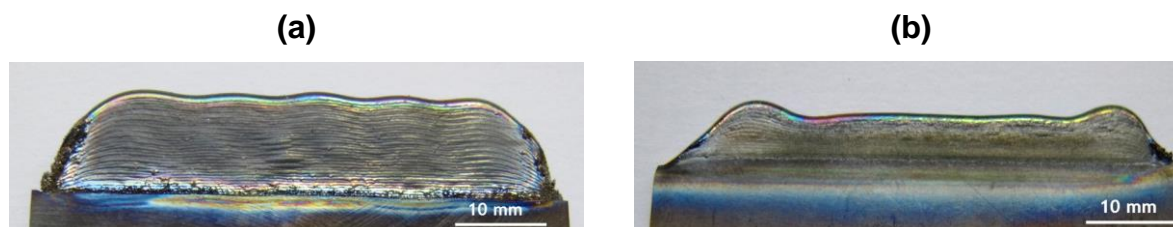
### 1.3 Mise en œuvre d'une re-fusion-laser

L'utilisation d'une passe de re-fusion laser intercalée entre chaque passe de fabrication successive a été testée (Damianidou, 2013) afin de supprimer complètement les infonds TiC résiduels tout en homogénéisant la microstructure par les mouvements de convection dans les zones fondues. Deux exemples de murs (avec et sans re-fusion laser) sont présentés ci-dessous (Figure 3-7).

L'étude microstructurale des murs révèle de grosses dendrites TiC qui traduisent un mécanisme de formation in-situ des TiC, ces derniers étant complètement dissouts dans la

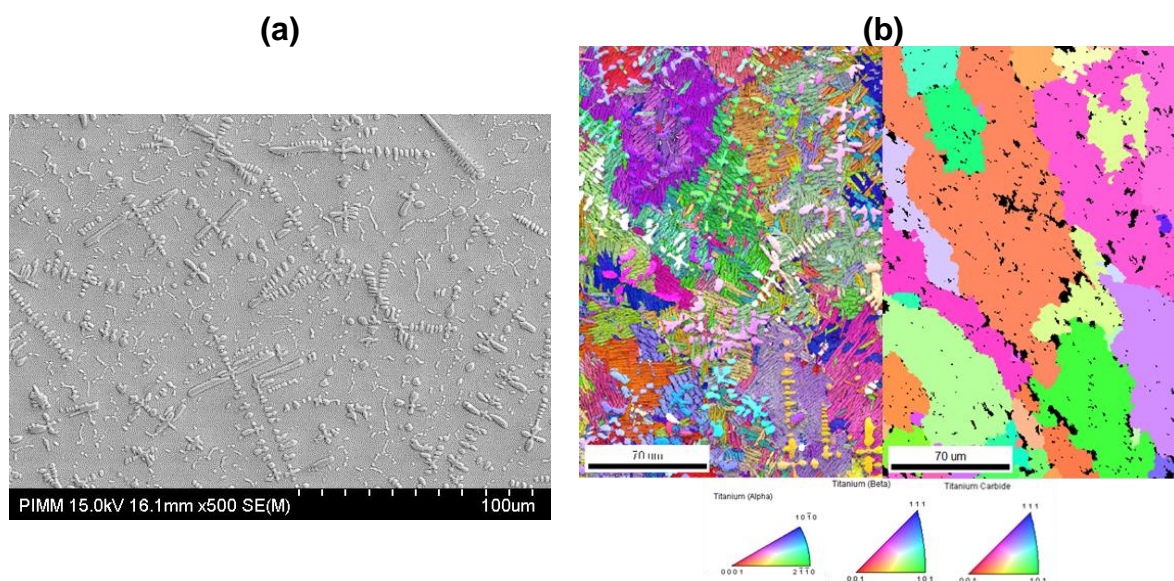


zone fondue riche en titane, puis reformés sous forme dendritique réparties aléatoirement dans les anciens grains beta, (la reconstruction des grains parents a été réalisée à l'aide du logiciel ARPGE ; la méthode sera présentée dans le chapitre 4) (Figure 3-8 (b)). Au final, la re-fusion permet bien d'homogénéiser la microstructure composite, mais ne modifie pas la taille des dendrites TiC (50  $\mu\text{m}$  – 300  $\mu\text{m}$ )



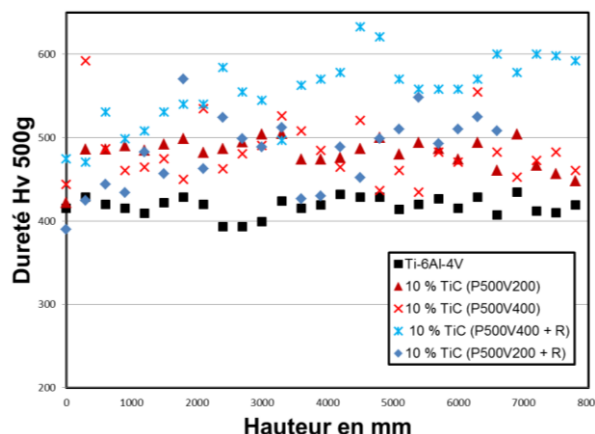
**Figure 3-7 : Murs de 50 mm de long élaborés par FDPL (P500 V400): (a) sans re-fusion, (b) avec re-fusion laser**

L'étude mécanique montre une augmentation de la dureté avec la re-fusion laser inter-couches (Figure 3-9) qui n'a pas été expliqué lors de l'étude, mais pourrait être dû à une augmentation de la fraction volumique de phase  $\beta$  résiduelle par l'augmentation de la température moyenne des murs. Enfin, les essais de traction mettent en évidence à la fois une diminution des contraintes à rupture (autour de 650 MPa à 10 % TiC, et 950 MPa à 8% TiC contre 1050 MPa sur le Ti-6Al-4V brut de fabrication laser) et une chute complète de ductilité avec l'apport de 8 à 10 % TiC (10 % allongement à rupture sur Ti-6Al-4V et 0 % avec apport de TiC, qu'il y ait re-fusion laser ou pas).



**Figure 3-8 : Microstructures Ti-6Al-4V + 10 % TiC homogène composée de grandes dendrites TiC : (a) MEB, (b) EBSD : à gauche microstructure finale, à droite reconstruction des grains parents beta**





**Figure 3-9 : Effet des renforts sur la ductilité des matériaux réalisés (R = refusion, P600V200 : P = 600 W et V = 200 mm/min)**

Les différentes études précédant la thèse réalisées pour optimiser la fabrication directe par FDPL de composites TiC ont donc montré les limites des conditions opératoires mises en œuvre, qui conduisent à des renforts TiC sous forme de dendrites grossières qui font chuter la ductilité du composite. Au final, la taille des TiC utilisés ( $D_{50} > 50 \mu\text{m}$ ) conduisant à la formation des dendrites de grande taille semble être la principale cause des mauvaises propriétés mécaniques obtenues.

## 2 ELABORATION DES MURS TI-6AL-4V + TiC GRANULOMETRIE FINE

Les différentes études précédentes ont permis de comprendre une partie des mécanismes de formation du renfort TiC dans une matrice de Ti-6Al-4V. Si, initialement l'injection d'une poudre de renfort TiC dans une matrice Ti-6Al-4V avait pour objectif de réaliser des composites par voie ex-situ, Il a été montré que la poudre de TiC initiale était complètement refondue, et se reformait sous deux formes: (1) en majorité des dendrites de taille importante néfastes pour les propriétés mécaniques du matériau et (2) en plus faible proportion des petits globules TiC submicroniques issus de la solidification eutectique finale. Ce dernier mode de solidification de TiC est à priori plus favorable pour les propriétés mécaniques et sera donc la microstructure recherchée dans notre étude.

### 2.1 Résultats

Pour y parvenir, une poudre de TiC de granulométrie plus fine ( $< 10 \mu\text{m}$ ) a été utilisée afin de limiter la formation des dendrites. Dans un premier temps, différents conditions expérimentales ont été explorées (P = 320 W ou 600 W et V = 0.2 m/min ou 0.4 m/min),

avant de définir une condition optimale (P500V400) vis-à-vis des géométries des murs. L'utilisation de la poudre TiC fine permet alors de fabriquer des murs réguliers (Figure 3-10) et d'obtenir des microstructures globulaires (Figure 3-11) satisfaisantes.

Au sein de ces microstructures, les TiC sont globalement répartis de façon uniforme dans la matrice Ti-6Al-4V  $\alpha/\beta$ , mais certains décorent également les anciens joints de grain  $\beta$  de la structure (Figure 3-12). Cette localisation aux joints de grains traduit un phénomène de ségrégation d'une partie du carbone lors de la solidification, juste avant la précipitation eutectique du TiC (Zhang & al., 2000).

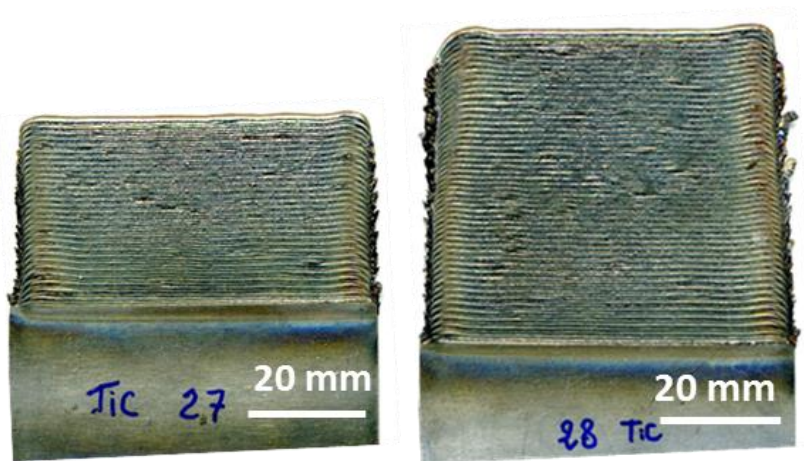


Figure 3-10 : Murs composites Ti-6Al-4V + 10 % TiC (P500V400)

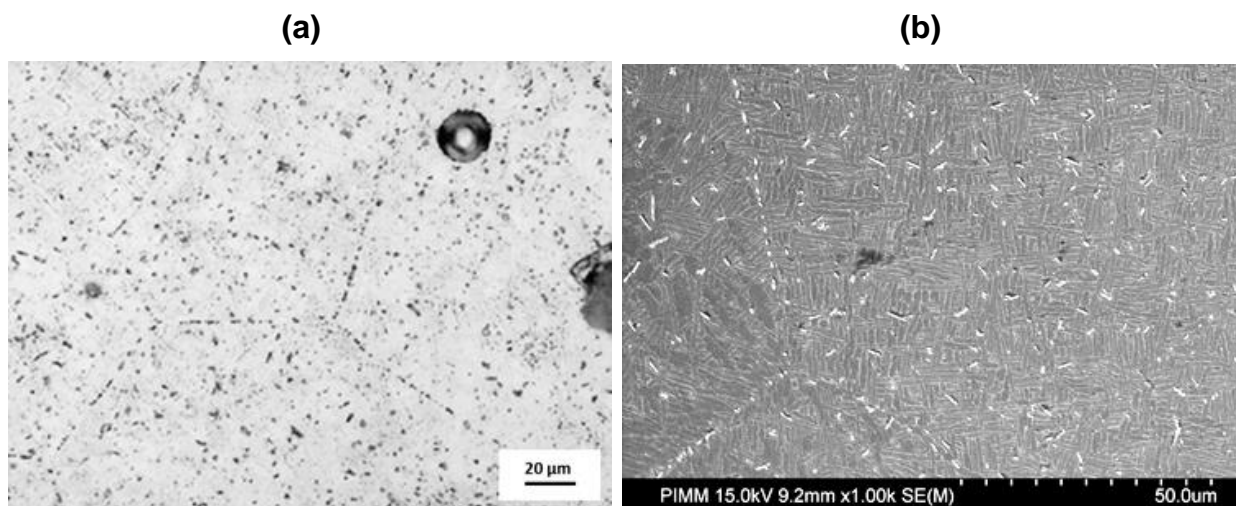
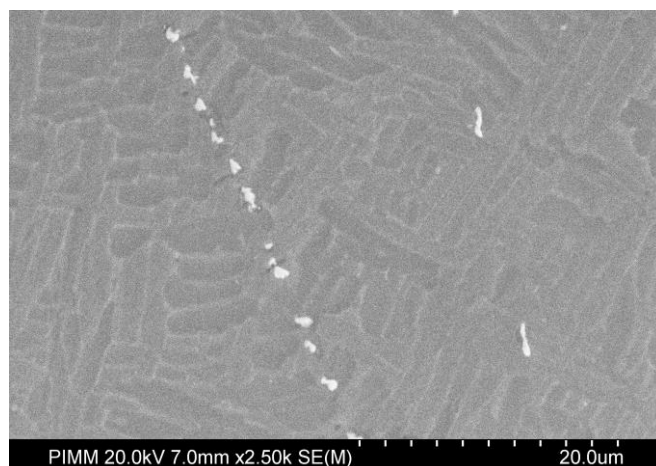
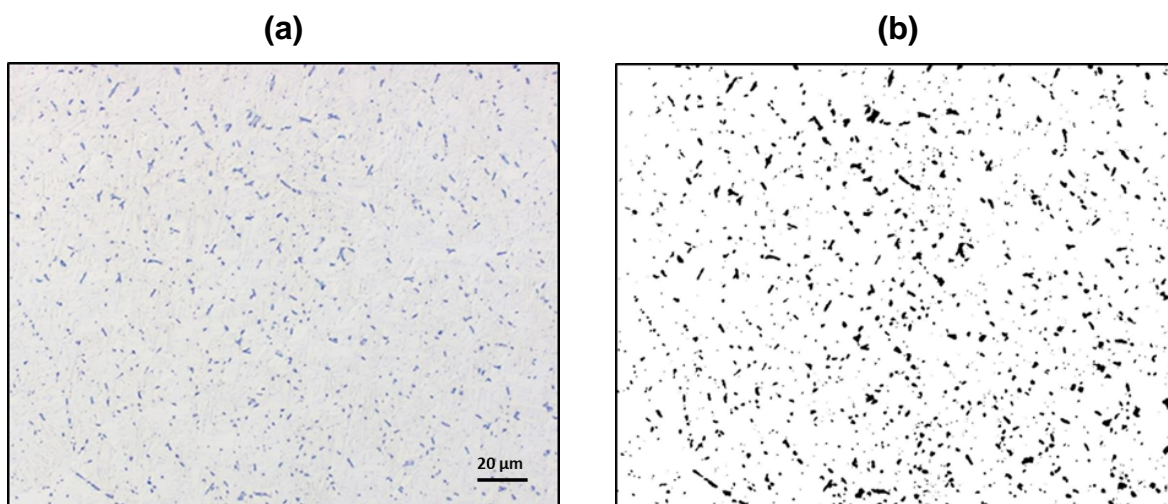


Figure 3-11 : Microstructures Ti-6Al-4V + 10 % TiC (< 10  $\mu\text{m}$ ): (a) Microscopie optique, (b) MEB



**Figure 3-12 : TiC globulaires localisés sur un ancien joint de grain  $\beta$**

Cependant comme cela a été mentionné dans la partie 2 du chapitre II, un mélange de poudre contenant des particules  $< 10 \mu\text{m}$  est d'une part difficilement projetable (agglomération de poudre dans les canalisations de la buse, entraînant des fluctuations importantes des débits massiques de poudre) et d'autre part les rendements de poudre sont très médiocres ( $< 50 \%$ ). En effet, en analysant par imagerie la quantité de particules de TiC dans le matériau réalisé (Figure 3-13) on obtient des concentrations de renfort dans le matériau d'environ  $4.5 \%$  (surfactive) contre  $10 \%$  projetés initialement.



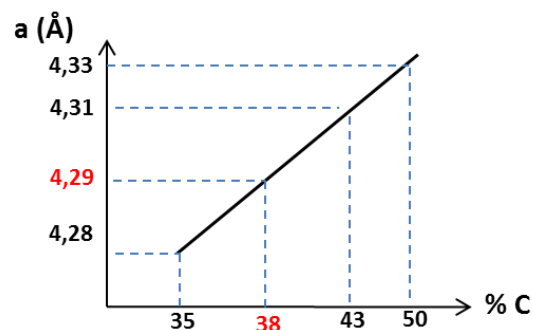
**Figure 3-13 : Calcul des % de renforts par binarisation d'une image MO (% surfactive de pixels noirs =  $4.5 \%$ )**

Par ailleurs, afin de comprendre la perte de TiC lors de la projection, nous avons étudié la stœchiométrie des TiC obtenus par l'étude en diffraction des rayons X (scan  $\theta$ - $2\theta$ ) de

l'évolution du paramètre de maille  $a$  (CFC) du TiC. Le paramètre de maille  $a$  du TiC est mesuré à partir de la loi de Bragg (Eq 2-1) et de l'équation 3-1, nous obtenons la valeur  $a = 4.29 \text{ \AA}$ , ce qui correspond, d'après les travaux de (Liu & al., 2003), à 38 % atomique de carbone (Figure 3-14, Figure 3-15). Les renforts TiC formés par le procédé de fusion laser et la synthèse in-situ qui en résulte sont donc sous stœchiométriques et sont du type  $\text{TiC}_{0.61}$ , ce qui est proche des stœchiométries présentées par (Liu & al., 2003) avec le même procédé.

$$d_i = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq 3-1}$$

Avec :  $d_i$  : distance interréticulaire ( $\text{\AA}$ ),  $a$  : paramètre de maille ( $\text{\AA}$ ),  $h, k, l$  : indices de Miller.



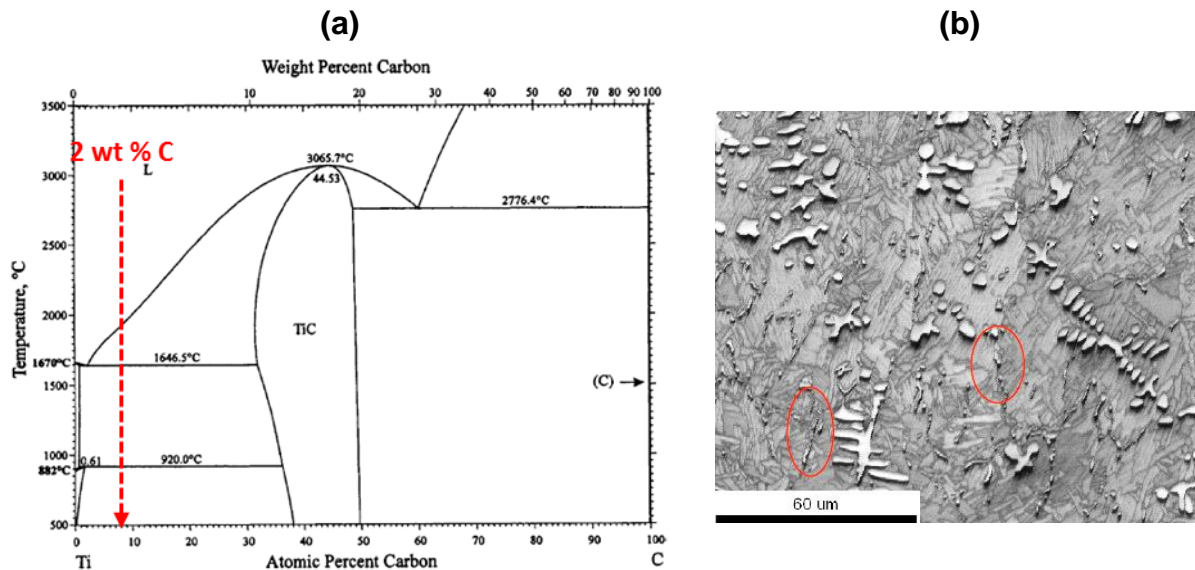
**Figure 3-14 : Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction du % atomique de C (Liu & al., 2003)**

## 2.2 Bilan des essais

Dans la continuité des études précédentes, le début de la thèse a donc consisté à reprendre le couple Ti-6Al-4V + TiC pour élaborer des composites par fusion laser de poudre projetées. Si l'utilisation de renforts TiC plus fins s'est avérée potentiellement satisfaisante vis-à-vis des microstructures obtenues (formation de petits renforts TiC globulaires répartis uniformément dans la matrice  $\alpha / \beta$  et aux anciens joints de grains  $\beta$ ), les dispositifs expérimentaux utilisés, et en particulier les moyens de projection de poudre ont montré leurs limites. Il n'a jamais été possible d'obtenir des pourcentages de TiC dans le composite comparables aux pourcentages de TiC projetés, en raison d'une importante perturbation du jet de poudre (cf Chapitre II). Le résultat direct est une chute du rendement massique ( $< 50 \%$ ), et surtout une chute de plus d'un facteur 2 de la fraction volumique du TiC présent dans la structure solidifiée.

Une augmentation du taux de renforts TiC à 15 % massique, a même été testée expérimentalement afin de compenser la perte de TiC volatils lors de la projection. Dans ce cas également, il s'est avéré impossible de réguler le taux de TiC dans les murs et de prédire le pourcentage volumique de TiC final par rapport au pourcentage massique de TiC projeté.

Sur un plan métallurgique, l'étude a quand même permis de mieux cerner les mécanismes de formation des renforts TiC élaborés par procédé FDPL, avec la présence, dans le cas de grosses particules TiC initiales (50-75  $\mu\text{m}$ ), de dendrites TiC primaire se formant et grossissant sur tout l'intervalle de solidification  $\Delta T$  ( $T_{\text{Liquidus}} - T_{\text{Solidus}}$ ), et dans le cas de petites particules TiC initiales ( $< 10 \mu\text{m}$ ), d'une distribution de TiC globulaires dont la majeure partie solidifie à la température eutectique ( $\approx 1640^\circ\text{C}$ ) (Figure 3-15).



**Figure 3-15 : (a) Diagramme de phase Ti-C , (b) microstructure mixte (dendritique/globulaire) des TiC (particules TiC initiales de 50  $\mu\text{m}$ )**

### 3 CONCLUSION

Les différentes conditions paramétriques de FDPL utilisées dans le but d'élaborer des composites Ti - TiC n'ont pas permis de trouver un compromis acceptable entre la facilité de mise en œuvre du procédé, et la qualité des microstructures obtenues. La difficulté de projeter des particules TiC fines nécessaires à l'obtention de renforts TiC globulaires dans la matrice est la principale origine aux problèmes rencontrés. Même si notre étude a montré la possibilité d'obtenir des microstructures à priori favorables à l'obtention de bonnes propriétés mécaniques, nous avons donc choisi de ne pas poursuivre cette voie d'élaboration. Le chapitre suivant est donc consacré à la mise en œuvre d'un nouveau mode de renforcement, via des particules de  $\text{B}_4\text{C}$  beaucoup plus facilement projetables.



## *Chapitre IV*

# **Mise en œuvre de composites à partir de poudres Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C**



## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux obtenus lors de l'élaboration de mur en composite à matrice titane à partir d'un mélange Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C, en proportion variable (0.5 % à 3 % B<sub>4</sub>C). Ces résultats sont présentés en considérant tout d'abord les aspects les plus macroscopiques (géométries des murs) pour évoluer vers les microstructures induites et les propriétés mécaniques résultantes. Dans tous les cas, nous avons choisi de comparer les résultats à ceux obtenus sur une matrice de Ti-6Al-4V non renforcée.

## 1 ELABORATION DES MURS. ANALYSE DU PROCEDE ET LA GEOMETRIE DES PIECES

### 1.1 Instrumentation du procédé de FDPL

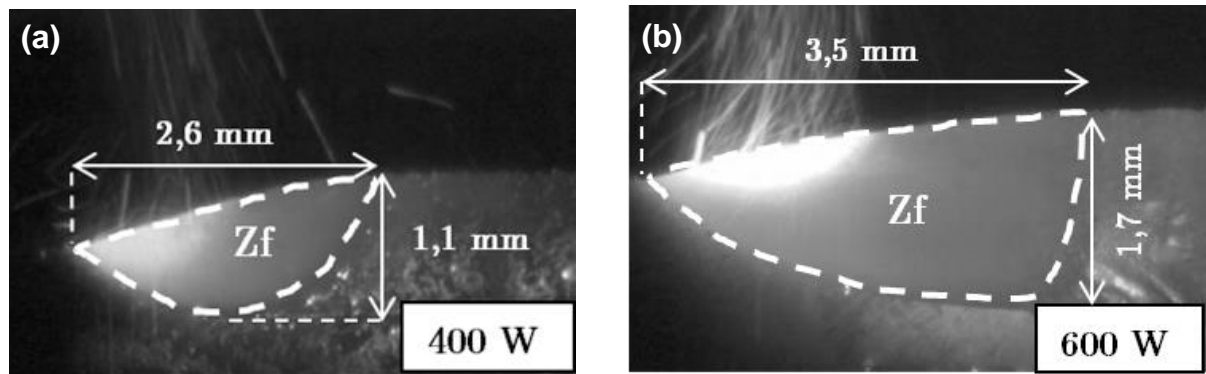
La mise en place d'une instrumentation autour du procédé de FDPL a pour objectifs : (1) de visualiser l'interaction poudre / zone fondue afin de décrire qualitativement les modes de fusion des particules, (2) de fournir une base de donnée expérimentale à la simulation numérique, à partir d'observables (dimensions zones fondues, cycles thermiques ponctuels dans le substrat).

#### 1.1.1 *Analyse des zones fondues par caméra rapide*

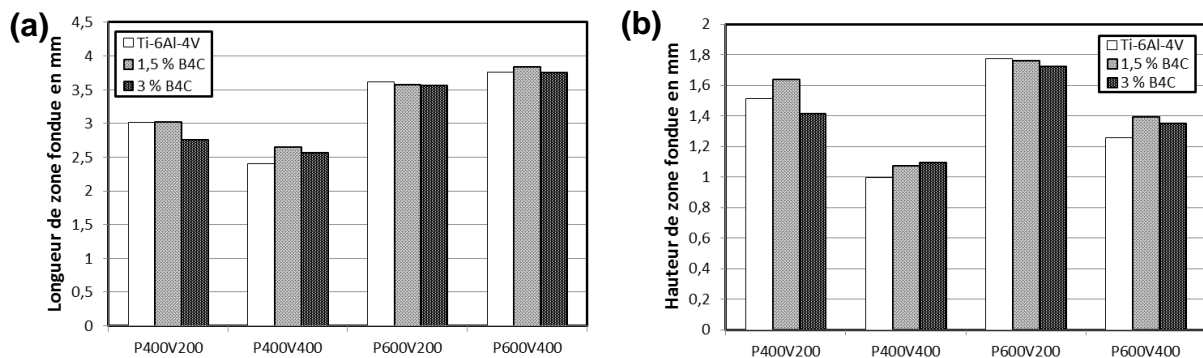
L'utilisation de caméras rapides nous a permis d'étudier les aspects suivants: (1) la mesure des tailles de zone fondue et l'évolution avec les paramètres opératoires (P, V), (2) l'étude de l'interaction jet de poudre – laser – zone fondue, (3) la comparaison Ti-6Al-4V – Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C.

La Figure 4-1 présente deux bains liquides réalisés pour un même matériau Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C. Les deux paramétries présentées sont les conditions opératoires les plus thermiquement opposées : la plus froide P400V400 et la plus chaude P600V200. On observe bien une nette différence de dimension de zone fondue, la zone fondue de la paramétrie P600V200 étant plus longue (3.5 mm contre 2.6 mm) et plus haute (1.7 mm contre 1.1 mm).





**Figure 4-1: Analyse latérale des Zones fondues par caméra CCD (100 Hz) Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C (massique) : (a) P400V400, (b) P600V200**



**Figure 4-2 : Comparaison des dimensions des zones fondues : (a) longueur de zone fondue et (b) hauteur de zone fondue en fonction des paramètres de fabrication et des % de renfort**

L'étude des géométries des zones fondues (Figure 4-2) a permis de réaliser une base de comparaison en fonction du matériau élaboré et des paramètres du procédé (P, V).

L'effet de la puissance est une augmentation de 25 % à 40 % des longueurs de zone fondue et une augmentation de 15 % de la hauteur de zone fondue, l'effet est donc principalement une augmentation du volume de la zone fondue.

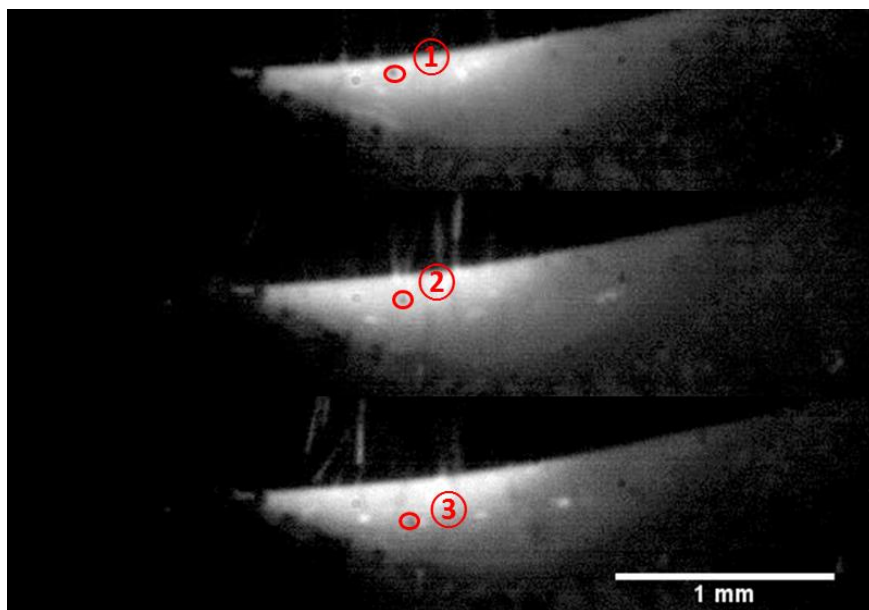
En ce qui concerne l'effet de la vitesse, on met en évidence globalement une diminution du volume des zones fondues pour une diminution de l'énergie linéique (P/V en J/m). L'influence de la vitesse est cependant plus complexe puisque une augmentation de vitesse se manifeste également par une diminution des hauteurs par couche  $\Delta h$ , donc par un volume de matière à chauffer réduit.

L'autre résultat important est l'absence d'effet spécifique de la mise en œuvre de mélanges Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C par rapport au Ti-6Al-4V au niveau des dimensions des zones fondues. Pour compléter ce résultat nous avons également caractérisé les mouvements hydrodynamiques au sein du bain liquide. Comme cela a été montré dans la thèse de M.

Gharbi (Gharbi, 2013), ces mouvements sont à l'origine de la géométrie des zones fondues et des murs élaborés.

Une analyse par caméra rapide à grande vitesse lors de la fabrication d'un composite à 3 % en masse de B<sub>4</sub>C (Figure 4-3) met en évidence, des mouvements de particules dirigés vers l'extérieur des zones fondues (centrifuges) à des vitesses de l'ordre de 0.4 m.s<sup>-1</sup> attribués à la convection de Marangoni. Des résultats similaires sont obtenus sur Ti-6Al-4V non renforcé.

Ces premiers résultats semblent indiquer que l'ajout de B et de C n'a pas d'effet sur les propriétés de la zone fondue (pas d'effet tensio-actif apparent).



**Figure 4-3 : Analyse des mouvements de particules en zone fondue (P400V400 – Ti-6Al-4V + 3% B<sub>4</sub>C)**

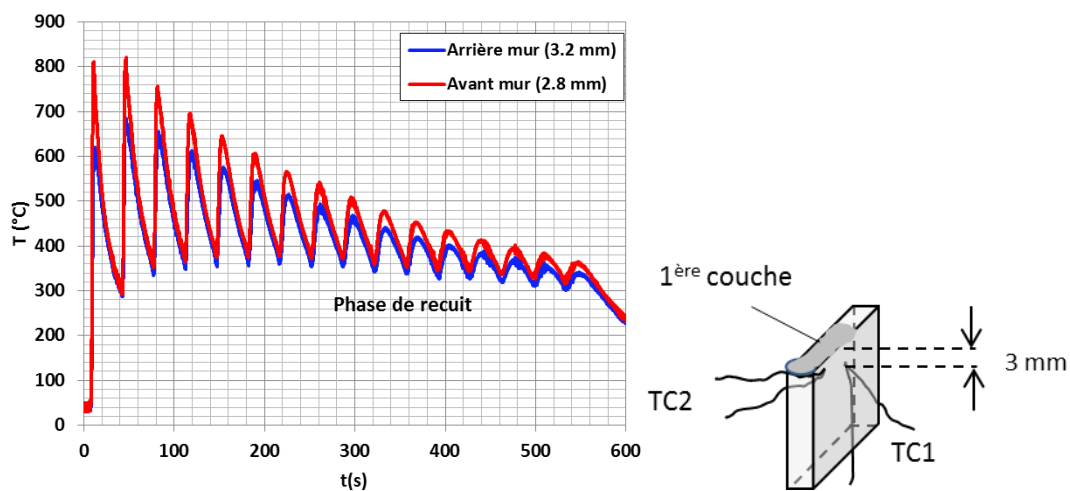
#### 1.1.1 Mesure de températures

L'objectif était multiple: (1) comparer la thermique issue de l'élaboration d'un mur en Ti-6Al-4V et d'un mur en composite, (2) disposer d'une base de comparaison pour la simulation numérique (qui sera introduit plus loin), (3) évaluer l'effet du cycle thermique sur les microstructures obtenues.

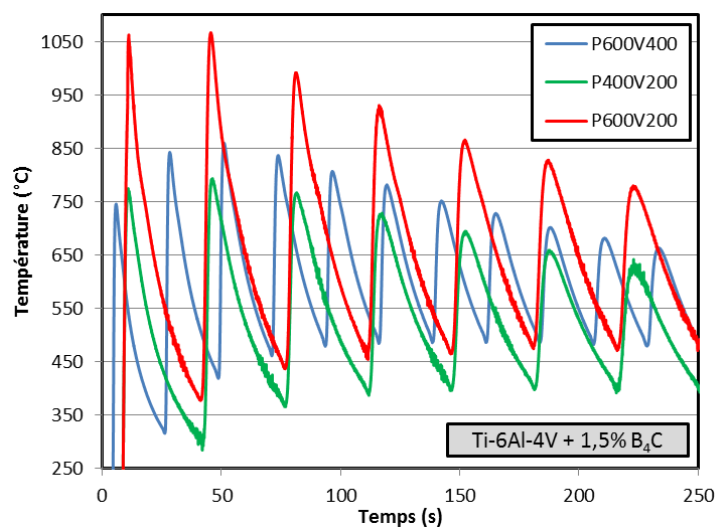
Un exemple de cycle thermique mesuré en fonction de la position du thermocouple est présenté en Figure 4-4.

La première comparaison présentée en Figure 4-5 permet de voir l'influence de la paramétrie sur les cycles thermique pour un même matériau en l'occurrence Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C. On observe plusieurs tendances. Comme on pouvait s'y attendre, le cycle thermique pour la paramétrie P600V200 mesuré en un point du substrat situé à 2 mm de la première couche

présente les températures maximales les plus élevées (1060°C) et également les amplitudes de température maximales. Entre les deux autres conditions étudiées P400V200 et P600V400, les températures maximales sont similaires (écart de l'ordre de 25 °C), alors que l'écart de température maximal entre P600V200 et les deux autres conditions est de 300 °C. Ces observations indiquent donc une prédominance de la puissance laser et non de la vitesse vis-à-vis des températures atteintes dans les murs. Ce résultat est plus ou moins intuitif si l'on considère que la vitesse a deux effets opposés : (1) lorsque la vitesse augmente, le temps d'interaction laser matière ( $D_{\text{laser}} / V$ ), donc la quantité d'énergie accumulée  $E(J) = P \cdot (D_{\text{laser}} / V)$  diminue alors que dans le même temps, (2) le temps d'accumulation de la poudre alimentant le bain liquide  $D_{\text{jet}} / V$  conditionnant la hauteur de matière ajoutée à chauffer ( $D_m \cdot D_{\text{jet}} / (r \cdot V)$ ) diminue.



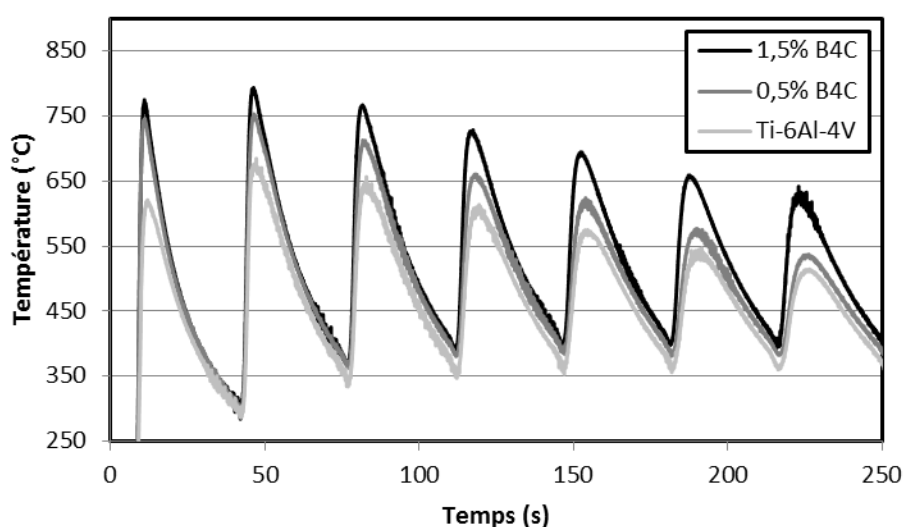
**Figure 4-4 : Mesures de température par thermocouples (TC1 et TC2) positionnés symétriquement de part et d'autre de la plaquette à  $d = 3 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$  du haut du substrat**



**Figure 4-5 : Effet des paramètres procédé (a) P400V400 (b) P600V200 pour le matériau Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C (milieu des murs)**

Une seconde analyse est réalisée pour comparer les cycles thermiques des différents matériaux pour la même condition P400V200. L'objectif de cette analyse est de vérifier le caractère exothermique de la réaction de dissolution du B<sub>4</sub>C ( $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$ ,  $\Delta H = -2.6 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  (Zhang & al., 1999)).

Les résultats sont présentés en Figure 4-6. On observe bien une différence de température maximale de l'ordre de 70°C en un point du substrat entre les différents matériaux élaborés, les températures les plus élevées étant atteintes pour le matériau ayant la concentration la plus élevée en B<sub>4</sub>C. Il y a donc apparemment bien une signature thermique de la réaction de synthèse.



**Figure 4-6 : Profils de température (Comparaison Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C) P400V200**

## 1.2 Analyse de la morphologie des murs

Nous nous intéressons ici à la géométrie des murs élaborés, à leur état de surface, ainsi qu'aux rendements d'interaction poudre / zone fondue qui traduisent l'efficacité du procédé.

### 1.2.1 Géométrie

La Figure 4-7 présente des macrographies des murs de 62 mm de longueur réalisés en Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C. Deux observations peuvent être faites :

- Les murs fabriqués à 600 W sont plus oxydés (TiO<sub>2</sub>) que les murs fabriqués à 400 W, ce qui se manifeste sous la forme d'une couche marron-jaune à 600 W et de murs gris métallique plus brillants à 400 W.

- Au niveau des géométries, les murs élaborés à vitesse faible sont plus hauts pour un nombre de couche équivalent mais l'état de surface semble meilleur à vitesse élevée.

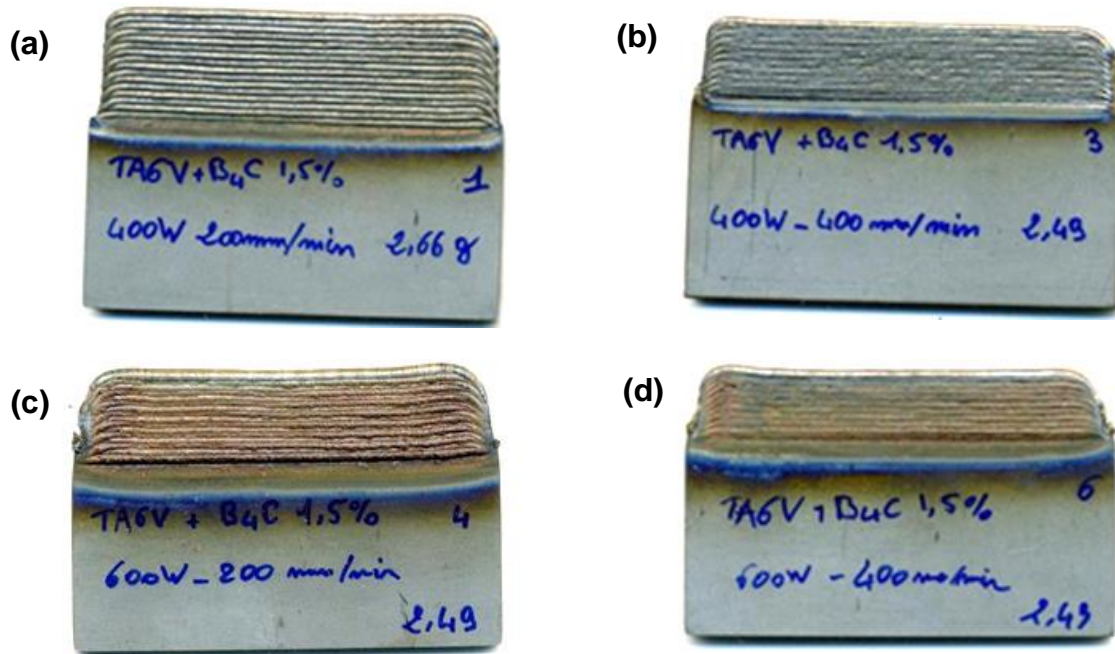


Figure 4-7 : Macrographies des murs de Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400

L'étude des géométries (épaisseur  $e$  et hauteur par couche  $\Delta h$ ) permet également de mettre en évidence des résultats intéressants (Figure 4-8). Dans l'ensemble les géométries varient peu en fonction du taux de B<sub>4</sub>C, avec des épaisseurs de murs comprises entre 2 mm et 3.5 mm, et des hauteurs par couches comprises entre 0.6 mm et 1.1 mm. Une singularité peut cependant être mise en évidence pour un faible taux de B<sub>4</sub>C (0.5 %) où l'épaisseur et la largeur semblent diminuer.

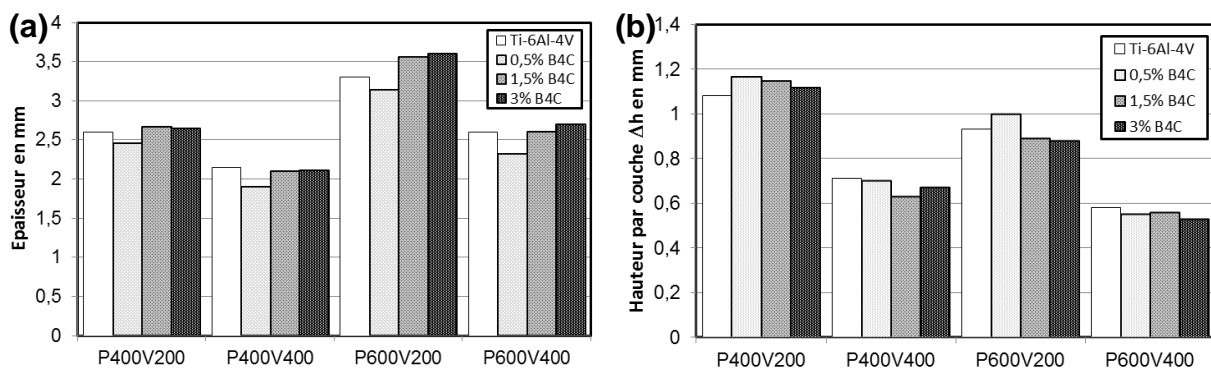


Figure 4-8 : Evolution des dimensions des murs en fonction de (P, V) : (a) épaisseur, (b) hauteur par couche

A vitesse constante, lorsque l'on augmente la puissance, on observe un élargissement des murs (+ 25 %) et une réduction des hauteurs par couche (- 20 %). A puissance constante, une augmentation de vitesse se traduit par une réduction de l'épaisseur (- 20 %) et de la hauteur par couche (- 40 %). (Figure 4-8)

Pour expliquer ces évolutions morphologiques, on peut se baser sur les remarques suivantes :

- d'un côté en augmentant la vitesse de scanning on diminue le temps d'interaction laser matière ( $D/V$  (diamètre / vitesse)) et on réduit l'énergie linéique ( $P/V$  en  $J.m^{-1}$ ), donc la quantité de chaleur apportée à la matière. Par ailleurs, en augmentant la vitesse, on réduit la hauteur par couche (Eq 4-1) (Gharbi, 2013) car on réduit le temps d'accumulation de la poudre dans la zone fondue,
- d'autre part en augmentant la puissance, l'isotherme de fusion donc les épaisseurs des murs sont élargies. A contrario les hauteurs par couche  $\Delta h$  sont plus faibles. En effet les débits massiques efficaces de poudre sont moins importants lorsque l'on a des bains liquides plus larges, dans le cas de distribution de poudre gaussienne.

$$\Delta h = \frac{D_m^* L}{\rho V} \quad \text{Eq 4-1}$$

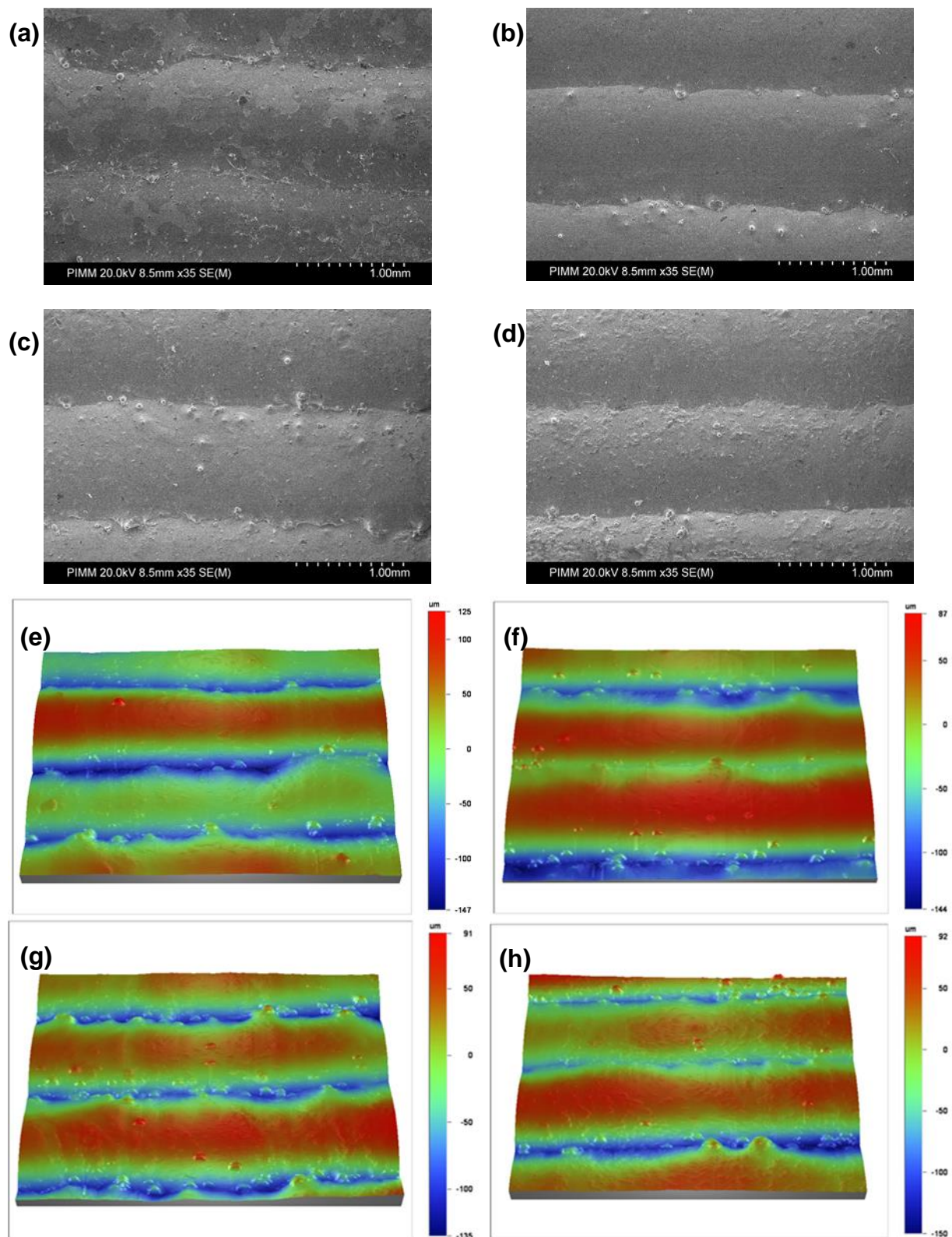
Avec :  $D_m^*$  : débit de poudre surfacique moyen,  $L/V$  : temps d'accumulation de la poudre en zone fondue,  $\rho$  : masse volumique.

A partir de la hauteur de la zone fondue  $H$  et de la hauteur par couche  $\Delta h$ , on peut calculer un rapport de dilution  $H/\Delta h$  qui traduit le taux de refusion des couches précédentes. Ces valeurs sont comprises entre 1.4 pour P400V200 et 2.3 pour P600V400, ce qui signifie que dans le premier cas 40 % de la couche précédente a été refondue et que dans le second cas la couche précédente a été plus qu'intégralement refondue. Nous reparlerons de ces rapports de dilution qui renseignent sur la continuité métallurgique dans la partie microstructurale.

### 1.2.2 Etats de surface

Nous nous sommes intéressés aux états de surfaces des murs fabriqués avec plusieurs objectifs : (1) Etudier l'influence des paramètres du procédé ( $P$ ,  $V$ , gaz porteur), (2) Evaluer l'effet éventuel du taux de renfort sur la morphologie des surfaces donc sur le comportement des zones fondues, (3) Quantifier les hauteurs de matière minimale à usiner en mesurant les hauteurs de ménisques latéraux.

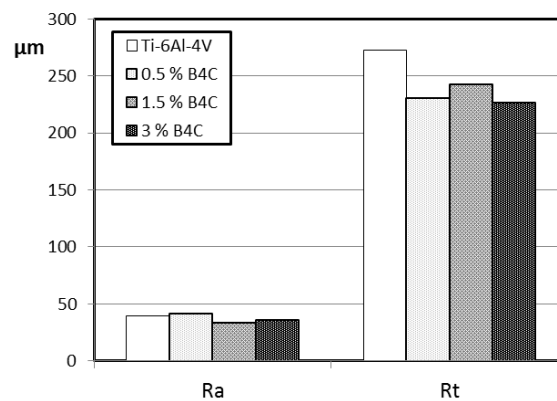




**Figure 4-9: Images MEB (x 35) et profils 3D des surfaces : influence du taux de renfort à paramètre procédé constant (P= 400 W, V = 200 mm/min) : (a) & (e) Ti-6Al-4V, (b) & (f) Ti-6Al-4V + 0,5 % B<sub>4</sub>C, (c) & (g) Ti-6Al-4V + 1,5 % B<sub>4</sub>C, (d) & (h) Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C**

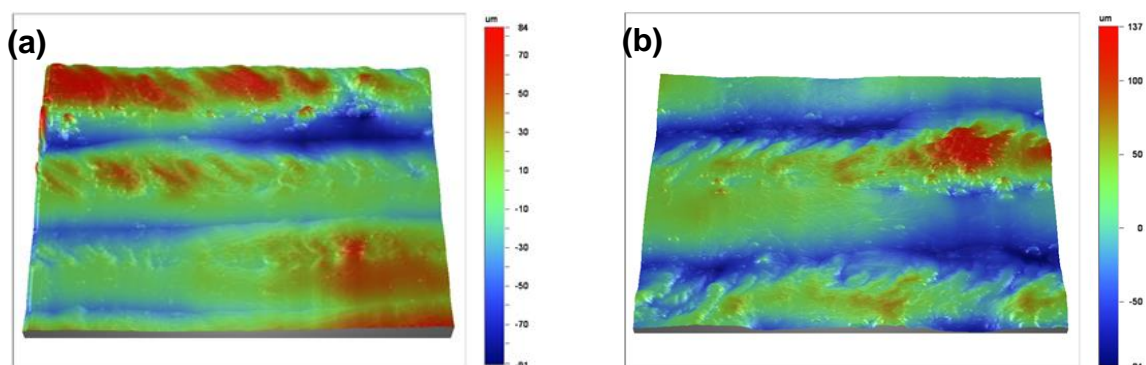
La Figure 4-9 présente les états de surface des quatre matériaux élaborés pour une paramétrie unique. La rugosité des surfaces dépend de deux facteurs, l'ondulation due aux différentes couches et les particules non fondues agglomérées sur les surfaces. Visuellement il n'y a pas de différences importantes entre les états de surface. A paramètres procédé constants, les renforts ne joueraient donc pas un rôle tensio-actif déterminant dans le matériau. Dans les quatre cas on observe des particules non fondues agglomérées sur les bords des murs, et une hauteur de ménisque constante de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ . Seule différence : on identifie pour le Ti-6Al-4V sur la photo MEB, une croute d'oxyde présente en surface du matériau (Figure 4-9 (a)).

Les variations de Ra et Rt (Figure 4-10) montrent également peu de différence entre les différents matériaux, à l'exception d'une valeur de Rt légèrement plus élevée pour le Ti-6Al-4V, d'environ 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4-10 : Variation de Ra et Rt en fonction du % de B<sub>4</sub>C pour la condition P400V200**

La Figure 4-11 montre l'influence de la vitesse sur les états de surface. On remarque notamment la différence de hauteur par couche entre les deux vitesses, et la présence de chevrons de solidification.



**Figure 4-11: Profil 3D du matériau Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C pour deux paramètres différentes : (a) P600V400 (b) P600V200**



Cette faible différence d'état de surface est corrélée à la faible différence de dimension des murs et au comportement hydrodynamique identique du métal fondu pour chacun des matériaux.

### 1.2.3 Calculs des rendements d'interaction

Le rendement d'interaction est un paramètre important à optimiser pour 2 raisons: (1) industriellement, le recyclage des poudres non utilisées est un problème majeur, (2) il correspond à un bon critère d'efficacité du procédé.

$$\eta_i = \frac{V \cdot M_{\text{mur}}}{N \cdot D_m \cdot L} \quad \text{Eq 4-2}$$

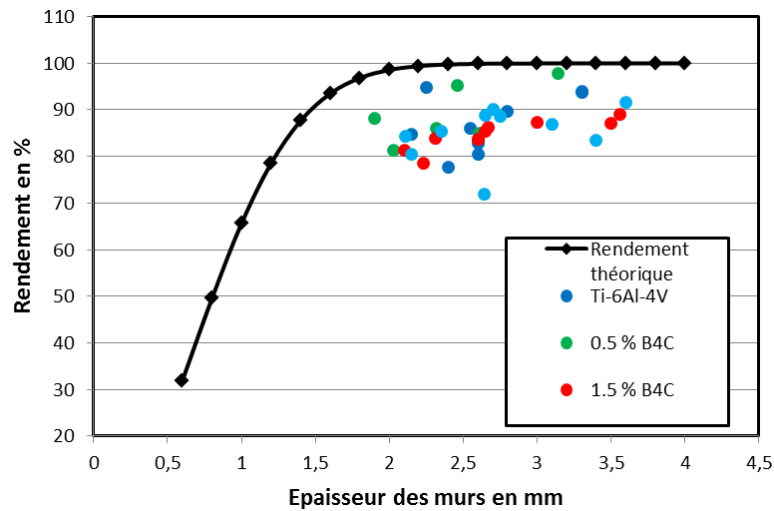
Avec  $N$  = Nombre de couches,  $V$  = vitesse de balayage (m/s),  $M_{\text{mur}}$  = Masse réelle du mur élaboré (kg),  $D_m$  = débit massique moyen (kg.s<sup>-1</sup>),  $L$  = longueur des murs (m)

Ces rendements ont été mesurés pour l'ensemble des essais réalisés, en considérant le rapport entre la masse réelle de matière ajoutée et la masse théorique (Eq 4-2). Ils sont compris entre 78 et 90 % pour nos conditions expérimentales, et tendent à augmenter avec la largeur des bains liquides ce qui paraît normal puisque la surface de captation de la poudre est plus grande. Aucune influence du taux de renforts sur les rendements n'a été mise en évidence (Figure 4-12) ce qui est également logique car les dimensions des jets de poudre et les tailles de zones fondues ne varient pas avec le % B<sub>4</sub>C. Un modèle analytique (Gharbi, 2013) permet alors d'estimer les valeurs de rendement en fonction de la taille des zones fondues (largeur  $l$ ) et de la distribution analytique de  $D_m^*$  (g / (s.m<sup>2</sup>)). Ce modèle considère l'intégrale de la fonction analytique de distribution spatiale du jet de poudre  $D_m^* = f(x)$  supposée gaussienne, bornée par la largeur du jet de poudre (Eq 4-3).

$$D_m^* = n \times D_m^0 \times \exp\left(-\frac{n(x^2+y^2)}{r_{\text{jet}}^2}\right) \quad \text{Eq 4-3}$$

Avec :  $D_m^*$  : débit massique surfacique local,  $D_m^0 = \frac{D_m}{S}$  : débit massique surfacique moyen (g.s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>),  $r_{\text{jet}}$  : rayon du jet de poudre = 1.5 mm,  $n$  : coefficient fixe, dans notre cas 15 identifié Figure 2-32.

La comparaison avec les résultats expérimentaux (Figure 4-12) montre une surestimation de l'ordre de 10 - 15 % des valeurs de rendement, qui peut avoir plusieurs origines : rebonds de particule sur la zone fondue, incertitude sur la surface de captation de la poudre et le diamètre extérieur du jet de poudre.



**Figure 4-12 : Evolution du rendement en fonction de la taille des bains liquides- Comparaison avec le modèle analytique**

## 2 SIMULATION NUMERIQUE THERMIQUE / MORPHOLOGIQUE DU PROCEDE

Des simulations numériques 3D transitoires par la méthode des éléments finis ont été réalisées par P. Peyre et M. Dal sur le code commercial COMSOL Multiphysics<sup>TM</sup> afin de réaliser une prédiction des hauteurs par couche et des cycles thermiques  $T=f(t)$  en tout point des murs fabriqués, et quelles que soient les conditions paramétriques ( $P$ ,  $V$ ,  $D_m$ ). L'un des objectifs était également d'évaluer l'influence des renforts B<sub>4</sub>C sur la thermique locale et globale des murs, à travers un effet éventuel de la réaction exothermique  $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4\text{TiB} + \text{TiC}$  ( $\Delta H_{\text{réaction}} = -2.6.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  selon (Zhang & al., 1999)).

### 2.1 Présentation du modèle

Le modèle thermique de FDPL qui a été développé dans le cadre de ces travaux est un modèle 3D solide qui permet de résoudre l'équation de conservation de l'énergie en régime transitoire (Eq 4-4) en considérant l'apport de matière (les couches successives) grâce à une méthode ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian) de déplacement à vitesse  $V_{\text{surf}}$  de la frontière libre supérieure du substrat.

$$\rho(T)c_p^{\text{eq}}(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda_{eq}(T)\vec{\nabla} T) \quad \text{Eq 4-4}$$

Avec :  $c_p^{\text{eq}}$  : capacité calorifique équivalente ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ,  $\lambda_{eq}$  : conductivité thermique équivalente ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Parmi les données d'entrée du calcul on fixe la largeur et la longueur des substrats initiaux et on impose : (1) une vitesse de déplacement de la surface supérieure directement dépendante du débit massique surfacique local de poudre, (2) une distribution surfacique de puissance laser réaliste intégrant une variable ajustable, l'absorptivité  $A$  de la surface. Par rapport aux modèles antérieurs (Peyre & al., 2008), l'utilisation d'un modèle ALE permet non seulement de calculer les hauteurs par couche, mais aussi de reproduire de façon plus précise l'application de la puissance laser sur un plan incliné, représentative de la réalité.

Les propriétés thermo-physiques non linéaires (dépendante de la température) sont considérées pour l'alliage Ti-6Al-4V à partir des données issues de (Gharbi, 2013). Pour le composite nous avons considéré l'effet du pourcentage volumique de renfort  $\theta$  sous forme d'une modification des propriétés suivantes :  $\lambda_t$  (W.m<sup>-1</sup>.K),  $C_p$  (J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>),  $\rho$  (kg.m<sup>-3</sup>), grâce à une loi des mélanges (Eq 4-5), conduisant à des propriétés thermo-physiques équivalentes. Toutefois, les composés TiB et TiC présentant des propriétés proches de la matrice Titane, les propriétés équivalentes sont proches de celles de la matrice.

$$\lambda_{eq}(T) = \lambda_{mat}(T) \cdot (1-X) + X \cdot \lambda_{renf}(T) \quad \text{Eq 4-5}$$

Avec :  $\lambda_{mat}(T)$  = conductivité thermique de la matrice,  $\lambda_{renf}(T)$  = conductivité thermique des renforts,  $X$  = proportion de renforts.

Les enthalpies de transformation (fusion :  $\Delta H_{Fus}$  et réaction de synthèse  $5 \text{ Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow 4 \text{ TiB} + \text{TiC}$ ) sont prises en compte sous forme d'une modification de la chaleur spécifique distribuée sur la plage de température  $\Delta T$  correspondante.

$$c_p^{eq}(T) = c_p^0(T) + \Delta H_{Fus} \frac{\exp\left(\frac{-(T-T_{fus})^2}{\Delta T_{Fus}^2}\right)}{\sqrt{\pi \Delta T_{Fus}^2}} + \Delta H_{réaction} \frac{\exp\left(\frac{-(T-T_{réaction})^2}{\Delta T_{réaction}^2}\right)}{\sqrt{\pi \Delta T_{réaction}^2}} \quad \text{Eq 4-6}$$

Avec :  $T_{Fus}$  = température de fusion (1920 K),  $T_{réaction}$  = température de réaction Ti / B<sub>4</sub>C (1890 K)

Pour ce qui est des conditions aux limites, le modèle considère les pertes par convection et rayonnement au niveau des surfaces externes (Eq 4-7), et un dépôt source correspondant à la distribution de puissance surfacique  $\phi$  (W.m<sup>-2</sup>) uniforme (Eq 4-8) du laser sur la surface de construction.

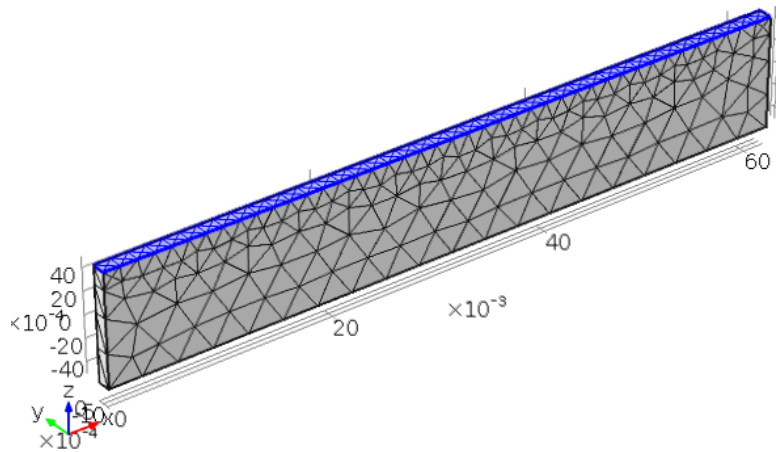
$$\lambda_{eq}(T) \frac{\partial T}{\partial n} = \phi - h_c(T - T_{inf}) - \varepsilon \cdot B \cdot (T^4 - T_{inf}^4) \quad \text{Eq 4-7}$$

Avec :  $h_c$  = coefficient de pertes par convection ( $\approx 20 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  = émissivité ( $\approx 0.3$ ),  $B$  = constante de Stefan-Boltzmann ( $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ).

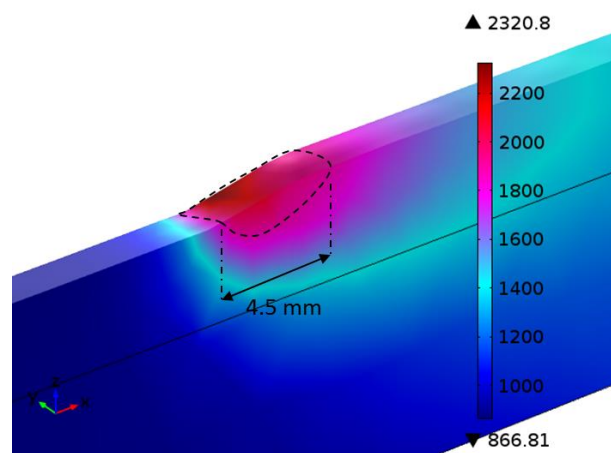
$$\phi = \frac{P}{\pi \cdot r^2}$$

**Eq 4-8**

Avec :  $P(W)$  = puissance laser,  $r$  = rayon laser = 0.85 mm.



**Figure 4-13: Présentation du Modèle (plaquette substrat initiale de 62 mm de long et 10 mm de hauteur avec maillage tétraédrique + surface déformable selon (O-z) en bleu)**



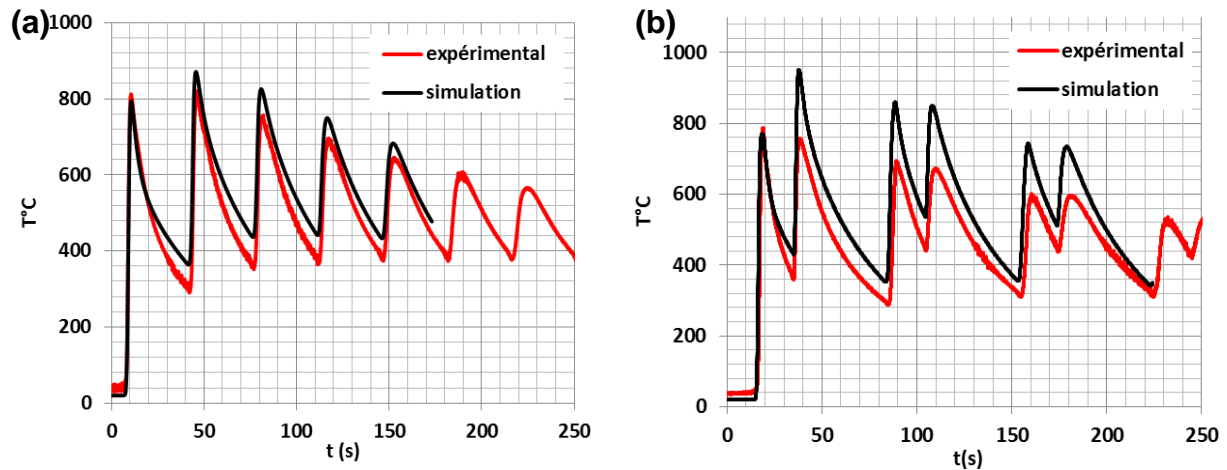
**Figure 4-14: Exemple de calcul 3D (P600V200) – représentation des isothermes ( $T_{\max} = 2047$  °C,  $L_{ZF} = 4.5$  mm)**

## 2.2 Résultats numériques

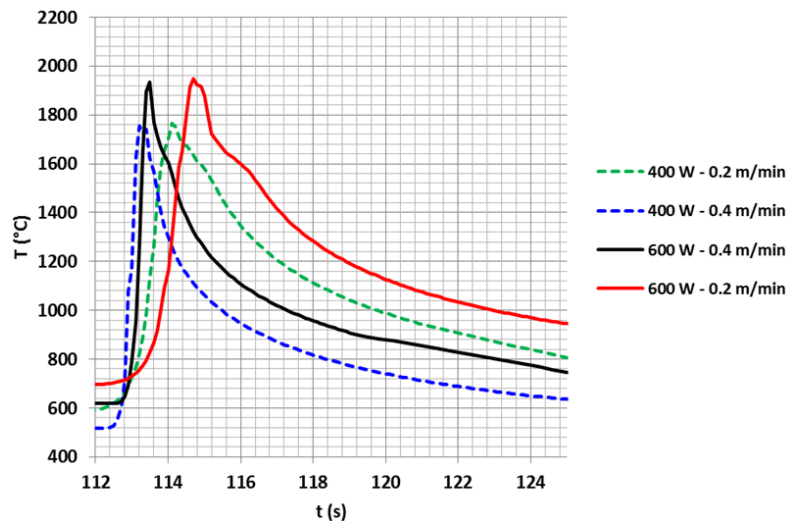
Quelles que soient les conditions opératoires (P, V), et en considérant une valeur d'absorptivité unique ( $A = 0.31$ , inférieure aux simulations effectuées avec un modèle non ALE (Peyre & al., 2008)), la simulation numérique thermique reproduit correctement l'ensemble des mesures de température réalisées par thermocouples en bord de substrat. Un exemple est présenté en Figure 4-15 pour deux thermocouples positionnés au milieu (a) ou en bord de mur (b). L'accord sur les dimensions de zone fondues est également correct, avec des écarts maximum de l'ordre de 20 % par rapport aux valeurs mesurées par caméra rapide. Ces comparaisons nous permettent de valider la pertinence du modèle thermique proposé et d'en déduire les cycles thermiques  $T=f(t)$  en zone fondue. A partir des cycles thermiques, on déduit les vitesses de refroidissement  $V_{ref}$  au niveau de l'interface solide-liquide (Eq 4-9).

$$V_{ref} \text{ (K/s)} = \frac{\partial T}{\partial t} = \left| \frac{T_{sol} - T_{liq}}{t_{sol} - t_{liq}} \right| \quad \text{Eq 4-9}$$

Avec  $T_{sol}$  et  $T_{liq}$  = températures du solidus et du liquidus



**Figure 4-15: Comparaison simulation / expérience (Ti-6Al-4V non renforcé, P400V200). Cycles thermiques dans le substrat: (a) à (x = 31 mm (milieu), z = -3 mm), (b) à (x = 56 mm (côté), z = -3 mm)**



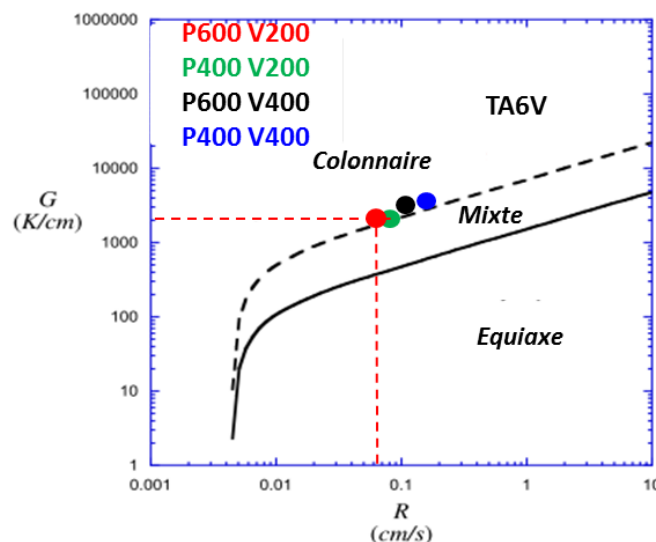
**Figure 4-16 : Cycles thermiques  $T=f(t)$  d'un point de la surface pour les différentes conditions expérimentales (P, V)**

	$\Delta h$ (mm)	$L_{ZF}$ (mm)	$H_{ZF}$ (mm)	$T_{max}$ (°C)	$G_{mil}$ (K/m)	$G_{bord}$ (K/m)	$V_{ref}$ (K/s)	$V_{sol}$ (m/s)
P600V200	0.87	4.5	1.9	2050	$2.8 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$	180	0.0006
P400V200	1.1	3.4	1.2	1880	$2.5 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$	210	0,0009
P600V400	0.54	3.7	1	2010	$3.7 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$	410	0.0011
P400V400	0.58	2.2	0.68	1830	$4.2 \cdot 10^5$	$4.2 \cdot 10^5$	720	0.0016

**Tableau 4-1: Résultats numériques – calcul des principaux paramètres thermiques (Ti-6Al-4V) ( $G_{mil}$  = gradient au milieu du mur)**

A partir des variables calculées que sont le gradient thermique  $G$  ( $K \cdot m^{-1}$ ), la vitesse de refroidissement  $V_{ref}$  ( $K \cdot s^{-1}$ ), et la vitesse de déplacement du front de solidification  $V_{sol}$  (estimée par le rapport  $G / V$ ), (Kobryn & al., 2003) a calculé la cartographie de microstructure du Ti-6Al-4V, et les domaines de stabilité des différentes morphologies de grain (colonnaires ou équiaxes). Les valeurs extraites des simulations et relevées en limite de zone fondue (Tableau 4-1) donnent des valeurs de gradients thermiques  $G$  comprises entre  $2 \cdot 10^5$  et  $4 \cdot 10^5$  K/m et des vitesses de déplacement du front solide-liquide (estimées par  $G / V_{ref}$ ) comprises entre 0.06 cm/s et 0.16 cm/s. En les reportant sur la courbe de microstructure correspondante (Figure 4-17), on peut tirer les conclusions suivantes:

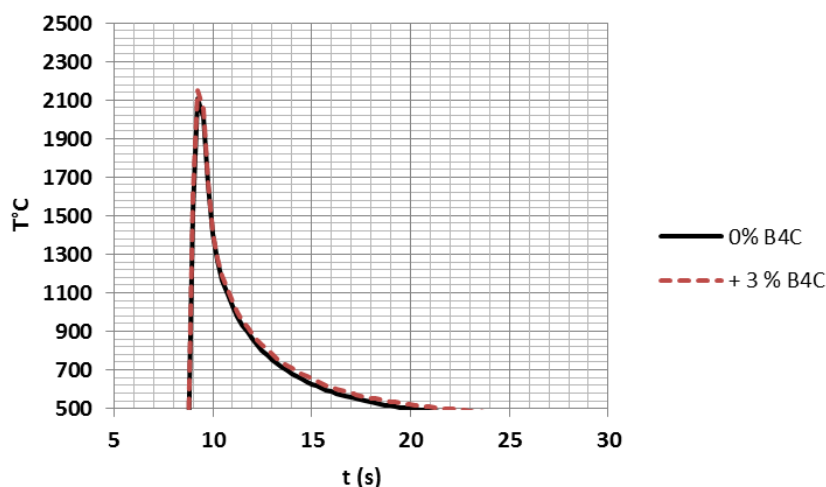
- Selon le calcul, la morphologie de grains devrait être essentiellement colonnaire dans les murs fabriqués,
- L'augmentation de puissance (400 W  $\rightarrow$  600 W) favorise une structure colonnaire;
- L'augmentation de la vitesse de fabrication devrait avoir peu d'effet sur les morphologies des grains.



**Figure 4-17: Prédiction des microstructures à partir des calculs thermiques avec  $R$  = vitesse de solidification (Ti-6Al-4V non renforcé) (Kobryn & al., 2003)**

Par ailleurs, l'augmentation de la puissance a également un effet sur l'augmentation de la température moyenne de recuit, et en particulier sur le temps cumulé passé au-dessus du transus  $\beta$ .

La simulation numérique de l'élaboration d'un composite (Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C) met en évidence peu d'écart thermique au cours du temps, malgré l'enthalpie de réaction Ti / B<sub>4</sub>C très exothermique (Figure 4-18). Au niveau des cycles thermiques calculés en zone fondue, cela se manifeste par une augmentation de quelques degrés, négligeable si l'on considère les fluctuations de température au cours du procédé. Les faibles différences de propriétés thermiques entre Ti et TiB, et la proportion volumique limitée de TiB (< 13 %) sont à l'origine de ces résultats. Les résultats expérimentaux (Figure 4-6) qui semblent indiquer des températures plus élevées sur matériaux renforcés semblent donc difficiles à expliquer, surtout si on considère que les dimensions des zones fondues ne varient pas.



**Figure 4-18 : Influence du % B<sub>4</sub>C sur les cycles thermiques calculés en zone fondue**

### 3 ETUDE MICROSTRUCTURALE DES MURS ELABORES

Les objectifs visés dans cette partie sont les suivants: (1) caractériser et évaluer quantitativement la distribution des renforts TiB, TiC et leur homogénéité dans les murs fabriqués, (2) étudier l'influence du taux de renforts sur la microstructure (tailles de grains, taille et forme des renforts), (3) proposer des explications aux résultats obtenus.

#### 3.1 Etude par microscopie optique de la distribution des renforts

##### 3.1.1 *Analyse micrographique des murs*

L'étude des microstructures par microscope optique nous a permis de mettre en évidence la forte dépendance de celle-ci vis à vis des paramètres de fabrication. On retrouve sur des coupes macroscopiques de murs Ti-6Al-4V + 0.5 % B<sub>4</sub>C (Figure 4-19) élaborés dans différentes conditions (P, V) les effets respectifs de la puissance et de la vitesse sur la morphologie des murs :

- Augmentation des hauteurs par couche et des hauteurs des ménisques formés à la surface des murs avec l'inverse de la vitesse,
- Elargissement des murs et réduction de la taille des ménisques (lissage) avec la puissance.

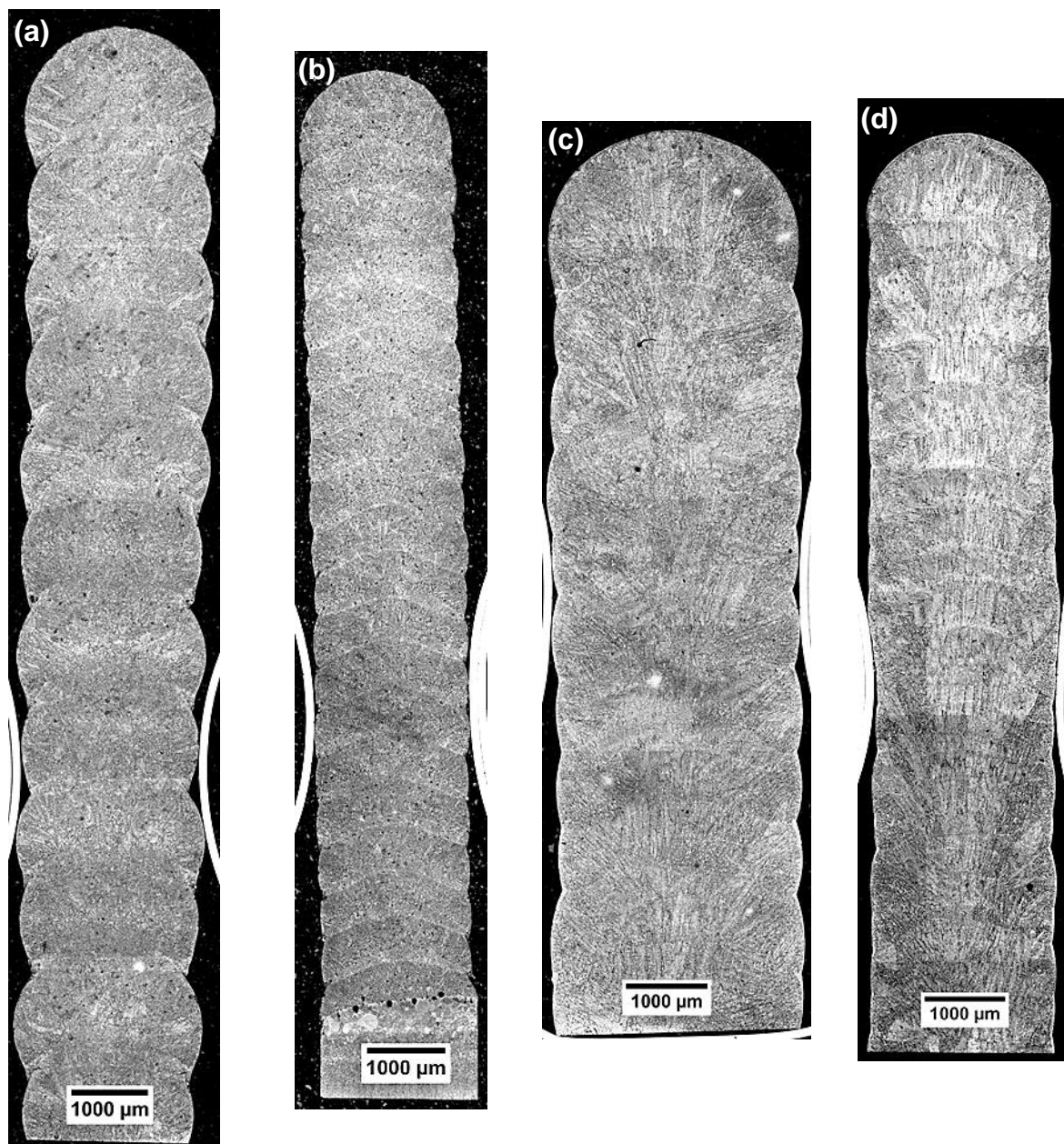
On discerne sur les coupes la forme des zones fondues lors de chaque couche, qui présente un creusement au centre des murs par rapport à la périphérie.

Sur les deux macrographies de droite de la figure (P600V200, P600V400) obtenues à forte puissance, on identifie nettement une microstructure de type colonnaire, en particulier dans la partie centrale des murs. Cette microstructure évolue vers une microstructure en corolle sur les deux bords latéraux. Pour la puissance la plus faible (400 W), les microstructures tendent vers des microstructures plus équiaxes.

Toutes les tendances évoquées ci-dessus concernant l'influence des paramètres opératoires ont été mises en évidence pour chacun des 4 matériaux étudiés. Si l'on se réfère aux facteurs de dilution calculés au paragraphe 1.1.1 le passage à une structure colonnaire correspond à des pourcentages de refusion de la couche précédente au moins égaux à 90 %, donc à l'équivalent de deux couches fondues. ( $100 * (H / \Delta h - 1)$ )

Les paramètres conduisant aux conditions thermiques les plus chaudes (gradient thermique G (K/m) et température maximale T en zone fondue élevés) favorisent la formation de structure colonnaire, en accord avec les résultats numérique.





**Figure 4-19 : Coupes macrographiques des murs en composite Ti-6Al-4V + 0,5 % B<sub>4</sub>C pour différentes paramètres : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400**

La santé métallurgique d'un matériau repose sur différents critères parmi lesquels: (1) l'absence de défaut métallurgique, et (2) son homogénéité. Deux types de défauts (Figure 4-21) ont principalement pu être observés sur les murs élaborés : (1) des particules de poudre de B<sub>4</sub>C infondues ou partiellement fondues et (2) des porosités sphériques.

On retrouve logiquement un plus grand nombre de particules de B<sub>4</sub>C mal fondues distribuées aléatoirement dans le mur pour les conditions les plus froides (P400V400), et pour le taux de B<sub>4</sub>C le plus élevé (3 %). Pour les autres conditions, les infondus de B<sub>4</sub>C sont en très faible quantité et principalement localisés en bord de mur. Ils sont donc susceptibles d'être enlevés

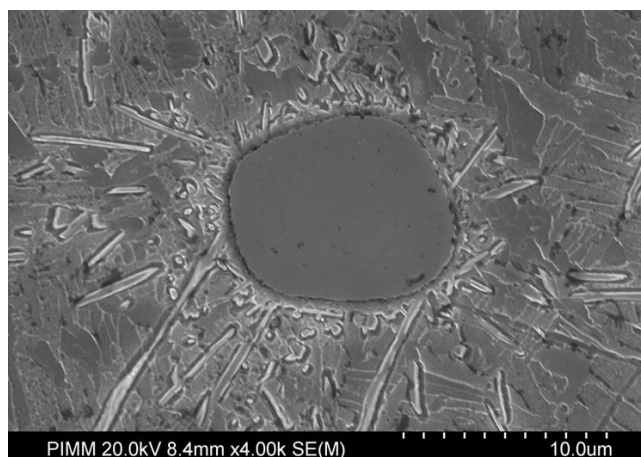
lors des étapes finales de réusinage. Les particules de B<sub>4</sub>C partiellement fondues se distinguent des particules initiales par leur aspect moins anguleux, une bonne qualité d'interface avec la matrice titane et souvent la formation d'aiguilles de TiB qui traduit la réaction d'interface avec le titane (Figure 4-20).

Les seules porosités présentes sont observées à faible puissance (400 W), sont de forme sphérique (soufflures), de diamètre proche de 10 - 50 µm, et localisées à l'interface entre le mur fabriqué et la plaquette-substrat. Elles n'ont donc pas d'influence sur la microstructure de la zone utile du mur. Une explication possible serait la présence d'une couche hydratée sur la surface du substrat initial qui entrainerait la solubilisation d'hydrogène ou une mauvaise fusion-dilution de l'interface initiale à faible puissance.

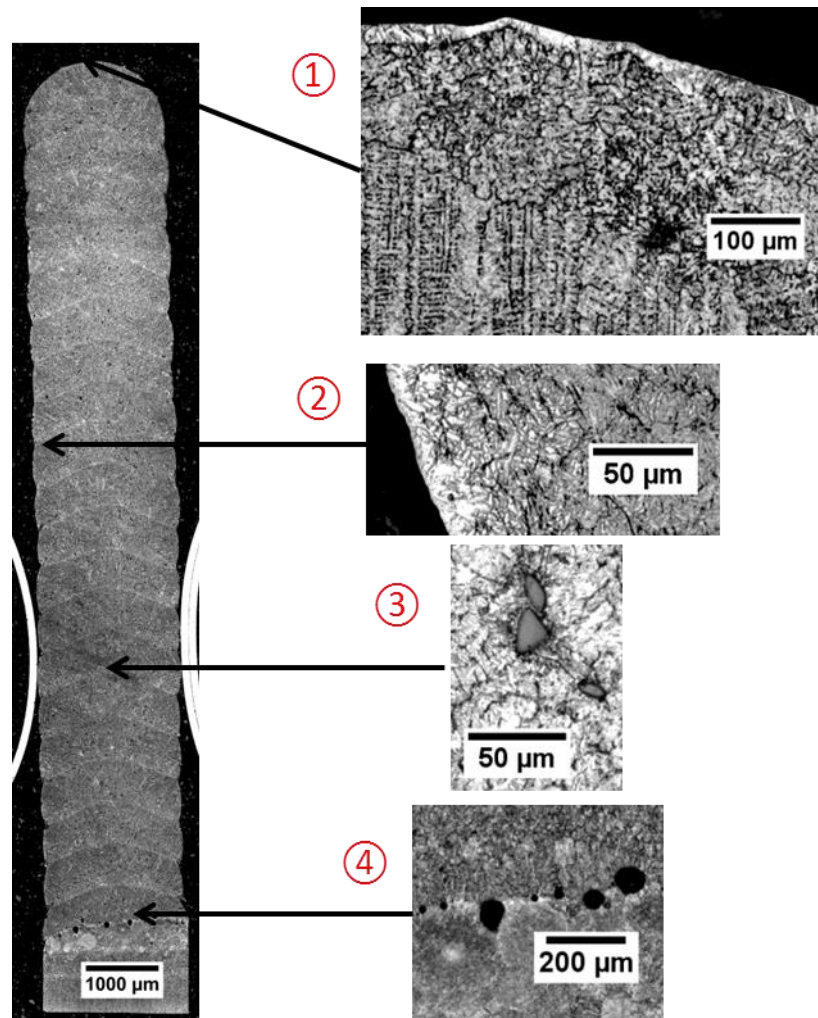
En bord de mur, une fine couche (< 10 µm) de couleur blanche sans renforts TiB apparaît sur les micrographies optiques (Figure 4-21 2), quelle que soient les conditions expérimentales. Cette couche qui apparaît brillante sur les images MEB pourrait être une couche d'oxyde de titane. Elle s'apparenterait aux couches  $\alpha$  – case rencontrées en fonderie (Dartigues, 2004).

Enfin, dans la dernière couche du haut des murs, qui n'a vu qu'un seul cycle de fusion-solidification, on détecte également des grains de poudre Ti-6Al-4V non fondus.

Pour le reste de l'étude (observations microstructurales et propriétés mécaniques) seules les zones les plus représentatives des matériaux, situées au centre des murs seront analysées.



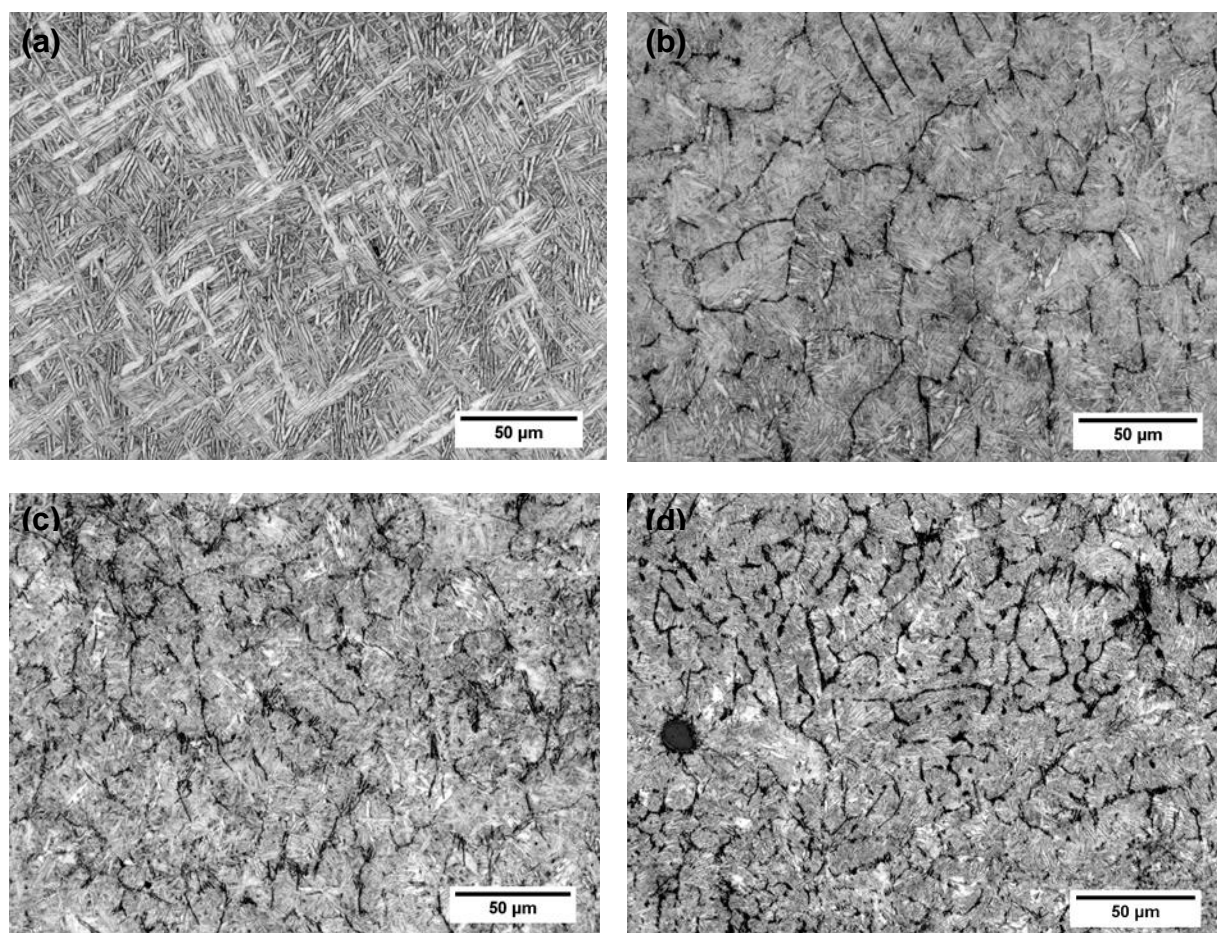
**Figure 4-20 : Particule de B<sub>4</sub>C en cours de dissolution dans la matrice de titane avec formation d'aiguilles de TiB**



**Figure 4-21 : Hétérogénéités de microstructure au sein des murs : ① Dendrites en haut de mur, ② Couche blanche en bord de mur, ③ Infondus, ④ Porosités**

La Figure 4-22 permet d'observer les évolutions de microstructure en fonction du pourcentage massique de B<sub>4</sub>C à conditions opératoires équivalentes (P400V200). Le Ti-6Al-4V non renforcé (Figure 4-22 (a)) présente une microstructure en vannerie de type Widmanstätten  $\alpha + \beta$ . L'ajout de renfort permet d'affiner la microstructure de la matrice (diminution de la longueur et de largeur des lattes  $\alpha$ ) quel que soit le taux de renfort utilisé.

Les renforts ne sont pas distribués aléatoirement dans la matrice. Ils semblent former les parois de réseaux architecturés avec un accroissement logique de la concentration en renforts et un épaississement des parois avec l'augmentation du pourcentage massique de B<sub>4</sub>C.



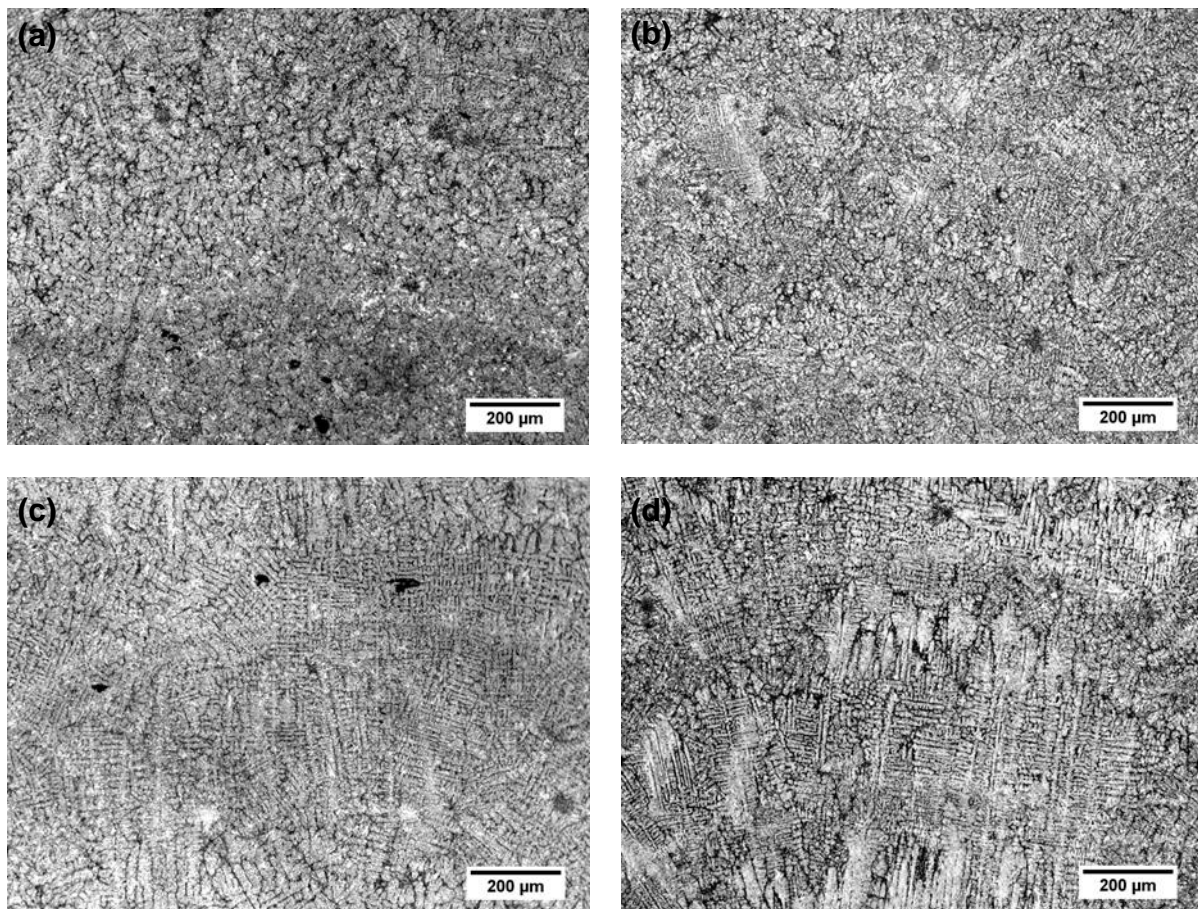
**Figure 4-22 : Observations optiques de l'agencement des renforts à grossissement x500 pour des concentrations de B<sub>4</sub>C croissantes (P400V200) : (a) 0 %, (b) 0.5 %, (c) 1.5 %, (d) 3 %**

La Figure 4-23 présente l'évolution des microstructures d'un même matériau en fonction des paramètres de fabrication. Une différence de microstructure est clairement identifiée entre les deux puissances utilisées : à 400 W (Figure 4-23 (a) et (b)), la microstructure semble être de type équiaxe (sans orientation préférentielle) alors que pour une puissance de 600 W, on observe de nombreuses dendrites colonnaires de Ti-6Al-4V de plusieurs centaines de μm de longueur, décorées par les renforts et orientées plus ou moins verticalement selon la direction du gradient thermique (Figure 4-23 (c) et (d)). Ce phénomène est observable quelle que soit la vitesse de fabrication utilisée.

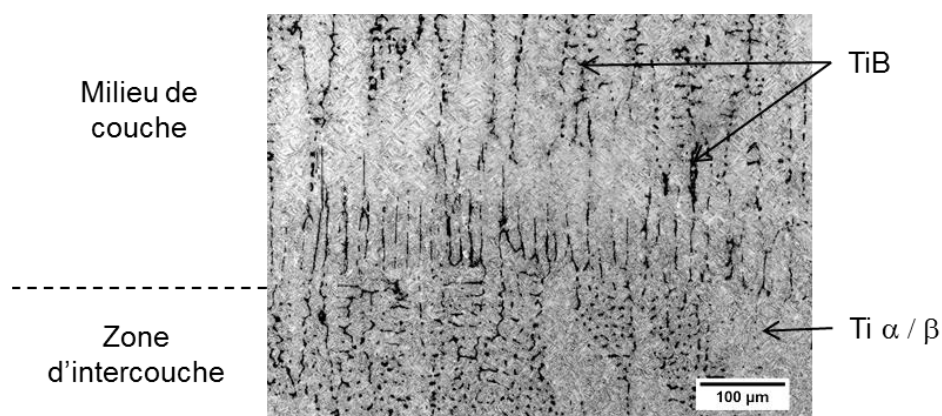
Pour les quatre jeux de paramètres, cette microstructure est globalement homogène sur l'ensemble des murs, à l'exception des zones inter-couches qui présentent une variation du taux de renfort (Figure 4-24).

L'influence de la vitesse de fabrication est moins évidente, avec une conservation de la morphologie colonnaire ou équiaxe.





**Figure 4-23 : Evolution des microstructures (x 100) pour le matériau Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C en fonction de la paramétrie : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400**



**Figure 4-24 : Variation de microstructure au niveau d'une couche. (0.5 % B<sub>4</sub>C, P600V400)**

En premier bilan, il apparaît que la paramétrie P400V200 serait la plus favorable. En effet, la puissance 400 W permet d'obtenir des microstructures équiaxes (donc potentiellement isotropes mécaniquement) avec une meilleure homogénéité dans la distribution des renforts. De même, une vitesse de 200 mm/min permet de limiter le nombre d'infondus. Cependant, le facteur de dilution intercouche et la continuité métallurgique sont moins bon qu'à puissance plus élevée.

### 3.1.2 Estimation du pourcentage volumique de renforts

L'objectif de cette partie est la vérification du pourcentage volumique de renforts TiB et TiC au sein des microstructures obtenues. Deux méthodes sont utilisées et comparées: (1) l'analyse d'image à partir des micrographies optiques, (2) l'analyse de phase par diffraction des rayons X.

#### 3.1.2.1 Analyse d'image

Dans un premier temps les micrographies sont binarisées sur le logiciel Image J, en considérant un seuillage permettant de respecter la morphologie des renforts. Le logiciel permet alors d'estimer le pourcentage de pixels noirs donc la proportion surfacique de renforts.

La Figure 4-25 présente un exemple de binarisation pour deux concentrations de renfort B<sub>4</sub>C (1.5 % et 3 %). On observe une augmentation de la concentration de renforts (TiB et TiC) en fonction de la quantité de B<sub>4</sub>C. Cette méthode ne permet cependant pas de dissocier le TiB du TiC.

Afin de juger de la fiabilité de ces résultats expérimentaux, ils ont été comparés aux taux de renfort théorique calculés (Tableau 4-2). Une des difficultés rencontrées lors de la réalisation de ces calculs est l'utilisation d'un taux de solubilité du carbone dans le titane théorique de 0.128 % en masse. Or un procédé comme la FDPL qui met en jeu des solidifications rapides modifie le taux de solubilité du carbone dans le titane comme nous le montrerons ultérieurement. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques nous permet cependant de confirmer que les matériaux élaborés présentent bien le pourcentage de renfort prévu, alors que les facteurs d'erreurs sont importants (réalisation de la binarisation, estimation du taux de carbone en solution dans le titane...). La composition chimique des différents matériaux ainsi que la concentration théorique de renfort sont présentées dans le Tableau 4-3.

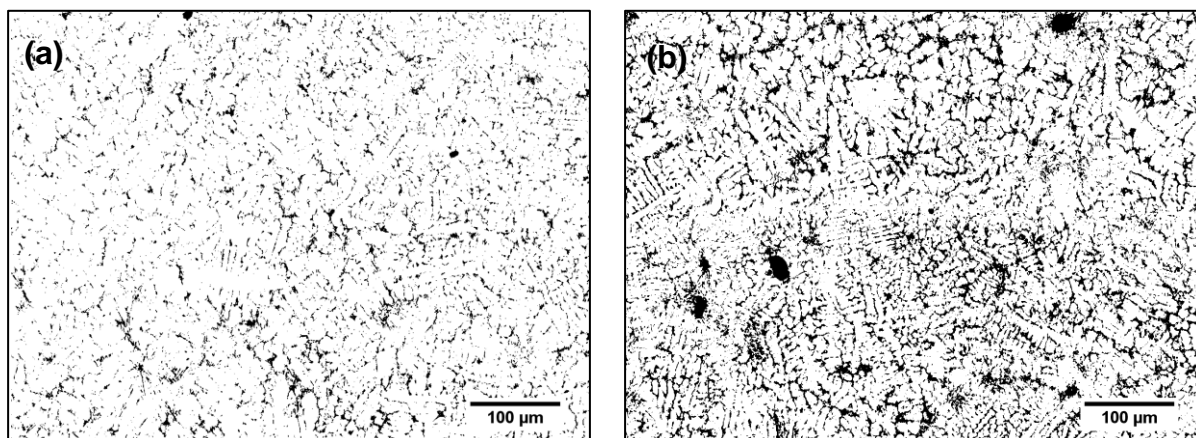


Figure 4-25 : Exemples de binarisation : (a) 1.5 % B<sub>4</sub>C, (b) 3 % B<sub>4</sub>C (P400V200)

% massique de B <sub>4</sub> C	0.5 %	1.5 %	3 %
Quantité de renfort en % volumique	2.7 %	6.4 %	15.4 %
Taux de renfort théorique en % volumique (TiB + TiC)	2.0 %	6.9 %	14.3 %

Tableau 4-2 : Estimation des taux de renfort par analyse d'image

Matériaux	Ti	Al	V	B	C	% vol TiB	% vol TiC *	% vol TiC **
Ti-6Al-4V	90	6	4					
0.5 % B <sub>4</sub> C	89.55	5.97	3.98	0.39	0.11	1.95	0	0
1.5 % B <sub>4</sub> C	88.65	5.91	3.94	1.17	0.32	5.99	0	0.93
3 % B <sub>4</sub> C	87.3	5.82	3.88	2.34	0.65	11.93	0.93	2.34

Tableau 4-3 : Composition chimique théorique des différents matériaux réalisés.  
 (\*calculé avec une solubilité augmentée du carbone dans le titane α ( 0.5 % massique C), \*\*calculé avec la solubilité à l'équilibre thermodynamique 0.128 % massique C)

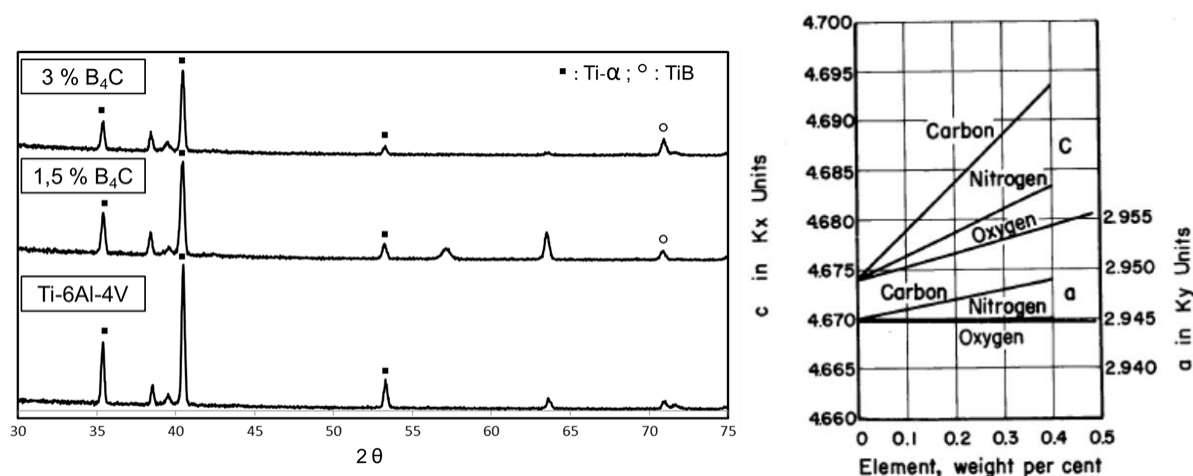
Sur une coupe transversale (Figure 4-26), on constate alors qu'il y a peu de différence entre les bords des murs et le milieu de ceux-ci. L'hétérogénéité principale observée dans les matériaux fabriqués se situe donc au niveau des inter-couches.



Figure 4-26 : Etude transversale du taux de renfort, les taux de renforts varient entre 8 et 12 % (Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C, P400V200)

## 3.1.2.2 Analyse de phase par diffraction des rayons X

L'intérêt de l'analyse par DRX d'un matériau est la mise en évidence des phases cristallographiques présentes et leur quantification par la méthode de Rietveld. Dans notre cas, comme nous pouvons le voir sur les spectrogrammes présentés en Figure 4-27, seules deux phases ont pu être clairement identifiées, la phase  $\alpha$  hexagonale compacte du titane et le TiB orthorhombique. L'intensité des spectres obtenus et le recouvrement entre pics de phases différentes n'a pas permis de réaliser une identification de toutes les phases théoriquement présentes dans le matériau (Ti -  $\beta$  et TiC) et par conséquent une quantification des différentes phases.



**Figure 4-27 : Spectrogramme des différents matériaux réalisés (anticathode de cuivre,  $\lambda = 1.54$  nm) et influence des éléments O, C et N sur les paramètres de mailles (Ogden & Jaffee, 1955)**

	Ti-6Al-4V	1.5 % B <sub>4</sub> C	3 % B <sub>4</sub> C
<b>a</b>	2.9250	2.9271	2.9282
<b>c</b>	4.6716	4.6842	4.6851
<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	-85 +/- 24	- 200 +/- 28	- 288 +/- 34

**Tableau 4-4 : Evolution des paramètres de maille du titane et des niveaux de contraintes résiduelles (analyse DRX)**

La non indexation du TiC et sa difficulté d'identification sur les micrographies pose la question de la localisation du carbone présent dans les poudres de B<sub>4</sub>C initiales. L'hypothèse que nous avons émise est une présence accrue du carbone en solution solide dans le titane en raison de conditions de solidification rapide hors équilibre thermodynamique. Le procédé de fabrication additive par projection laser entrainerait donc une augmentation du taux de solubilité du carbone dans le titane. Dans la littérature (Wang & al., 2015) a également mis cette hypothèse en avant. Un moyen de vérifier cette hypothèse est de calculer la modification des paramètres de maille du titane, par la présence du carbone en insertion qui a un effet de distorsion sur la maille de la matrice. Le tableau suivant (Tableau 4-4) présente



les paramètres de mailles du titane obtenus pour les différents matériaux, à partir de l'analyse de Rietveld.

Selon (Wang & al., 2015), un taux de carbone en solution solide de 0.1 %, proche de la limite de solubilité théorique de C dans Ti entraîne une modification de l'ordre de  $\Delta a/a \approx 0.025$  %. Dans notre cas, les  $\Delta a/a$  et  $\Delta c/c$  calculées à partir des valeurs du Tableau 4-4 sont respectivement de l'ordre de  $\approx 0.1$  % et 0.3 %, ce qui suggère une solubilisation au moins 4 fois plus importante du C, bien supérieure à celle prévue par le diagramme d'équilibre (0.128 %), donc un effet de durcissement plus important. Des déterminations de contraintes résiduelles ont également été menées (loi des  $\sin^2\psi$  (Ji, 2003)) afin de vérifier si ces écarts de paramètres de maille pourraient être dus à la présence de ces contraintes. Les résultats obtenus mettent en évidence des contraintes de compression parallèle au sens de fabrication, supérieures en amplitude dans le cas des composites (Tableau 4-4). Dans ces conditions, en raison de la faible anisotropie élastique de la maille de Ti (le module d Young peut varier entre 140 et 145 GPa, selon la direction de la contrainte appliquée), un état de contrainte macroscopique doit modifier de manière similaire les paramètres  $c$  et  $a$ , ce qui n'est pas le cas, validant ainsi l'influence prépondérante des éléments en insertion dans la phase  $\alpha$  du titane et notamment le carbone pour le paramètre  $a$  (Figure 4-27) (Ogden & Jaffee, 1955).

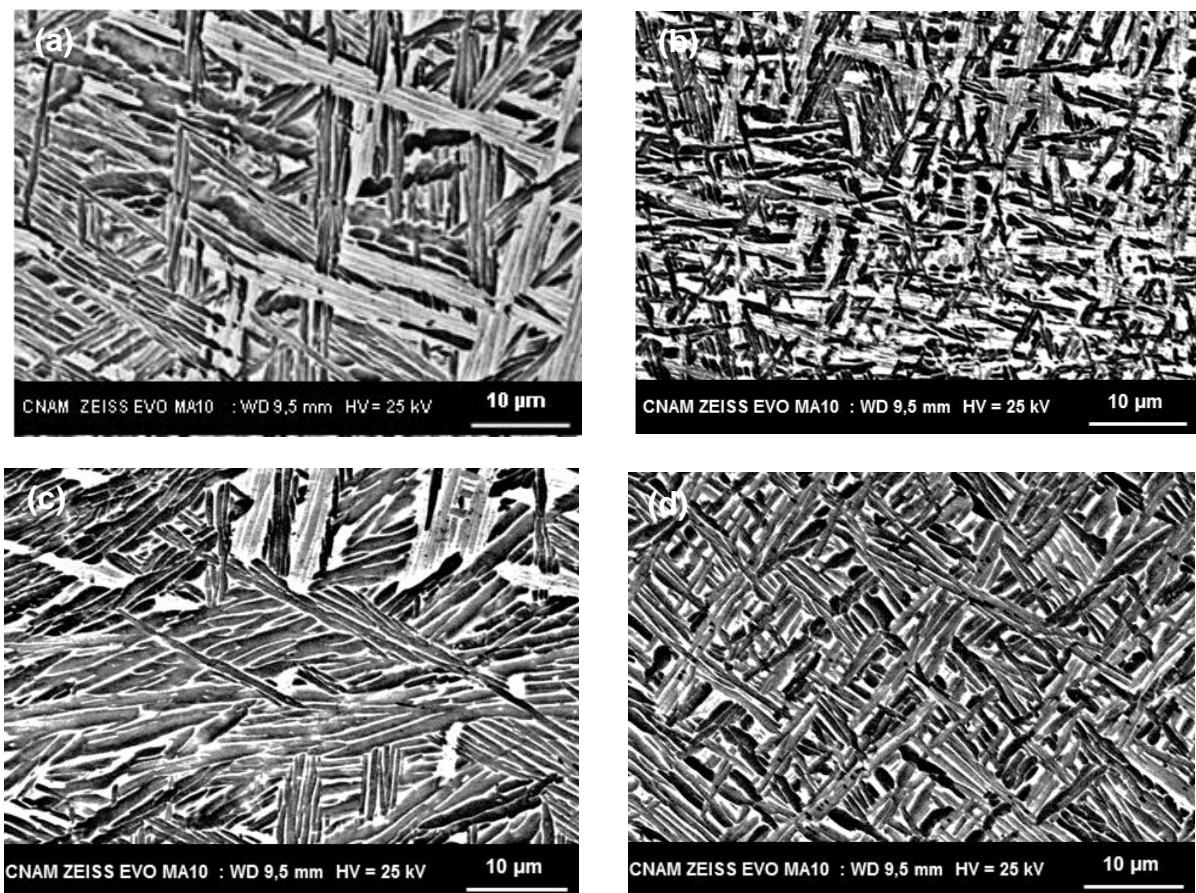
### 3.2 Analyse MEB de la matrice et des renforts

La taille et la forme des renforts influant sur les propriétés mécaniques macroscopiques des composites à matrice métallique, il importait de pouvoir les caractériser précisément, en particulier en fonction des paramètres du procédé. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage nous a donc permis d'étudier les renforts à plus fort grossissement mais également d'étudier la microstructure de la matrice.

- Analyse de la matrice

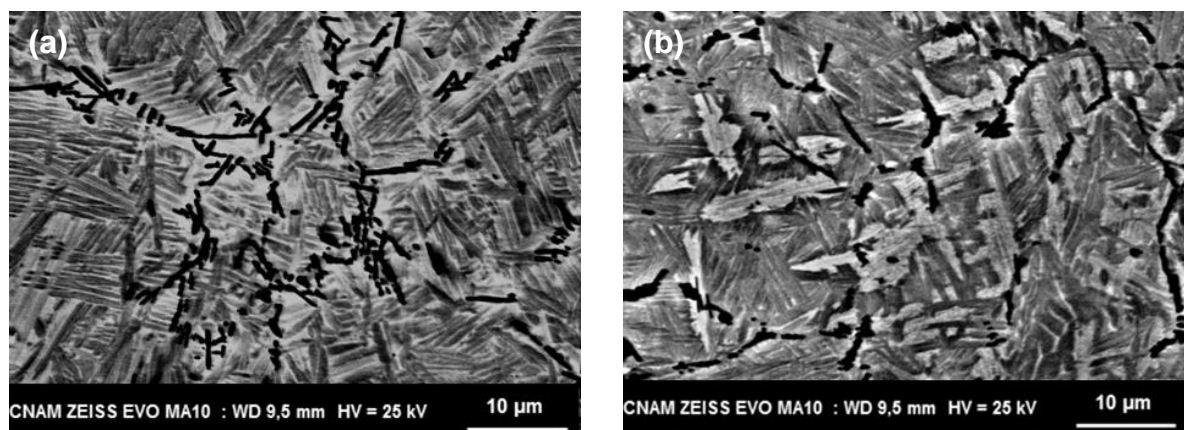
Dans un premier temps nous observons l'influence de la paramétrie sur la microstructure  $\alpha / \beta$  en lattes d'un Ti-6Al-4V non renforcé (Figure 4-28). Plusieurs conclusions peuvent être tirées : le type de microstructure en vannerie est conservé, la puissance  $P$  influe sur l'épaisseur des lattes Ti -  $\alpha$  (de l'ordre de 500 nm pour 400 W et 800 nm pour 600 W) alors qu'une augmentation de la vitesse de fabrication  $V$  diminue nettement (d'un facteur 3 à 4) la longueur des lattes  $\alpha$ . Ces résultats traduisent des temps de maintien plus élevés au niveau du transus  $\beta$  à puissance élevée et à vitesse faible.

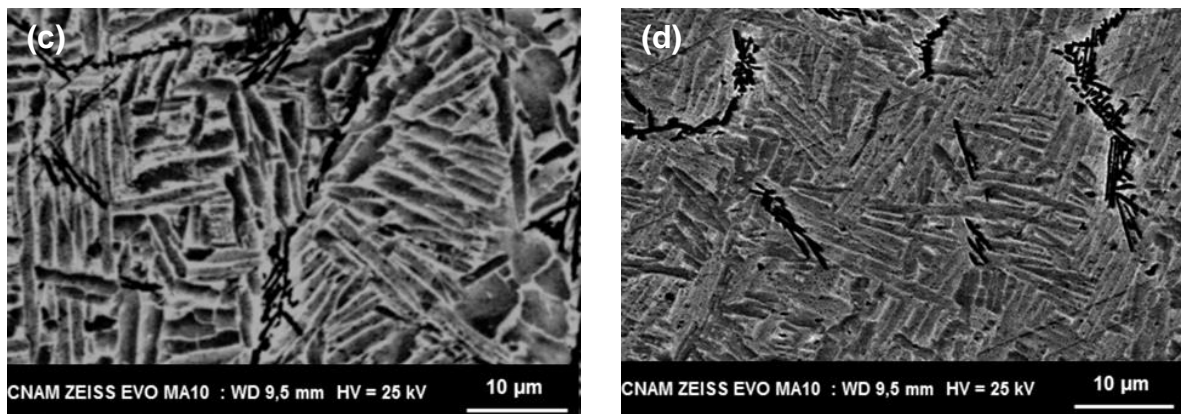
Le même type de comparaison est réalisé pour un taux de renfort de 0.5 % de B<sub>4</sub>C (Figure 4-29). A vitesse constante les lattes sont significativement plus épaisses à forte puissance : 800 nm à 600 W contre 400 nm à 400W.



**Figure 4-28 : Evolution des microstructures de Ti-6Al-4V fabriqué par FDPL en fonction des paramètres : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400**

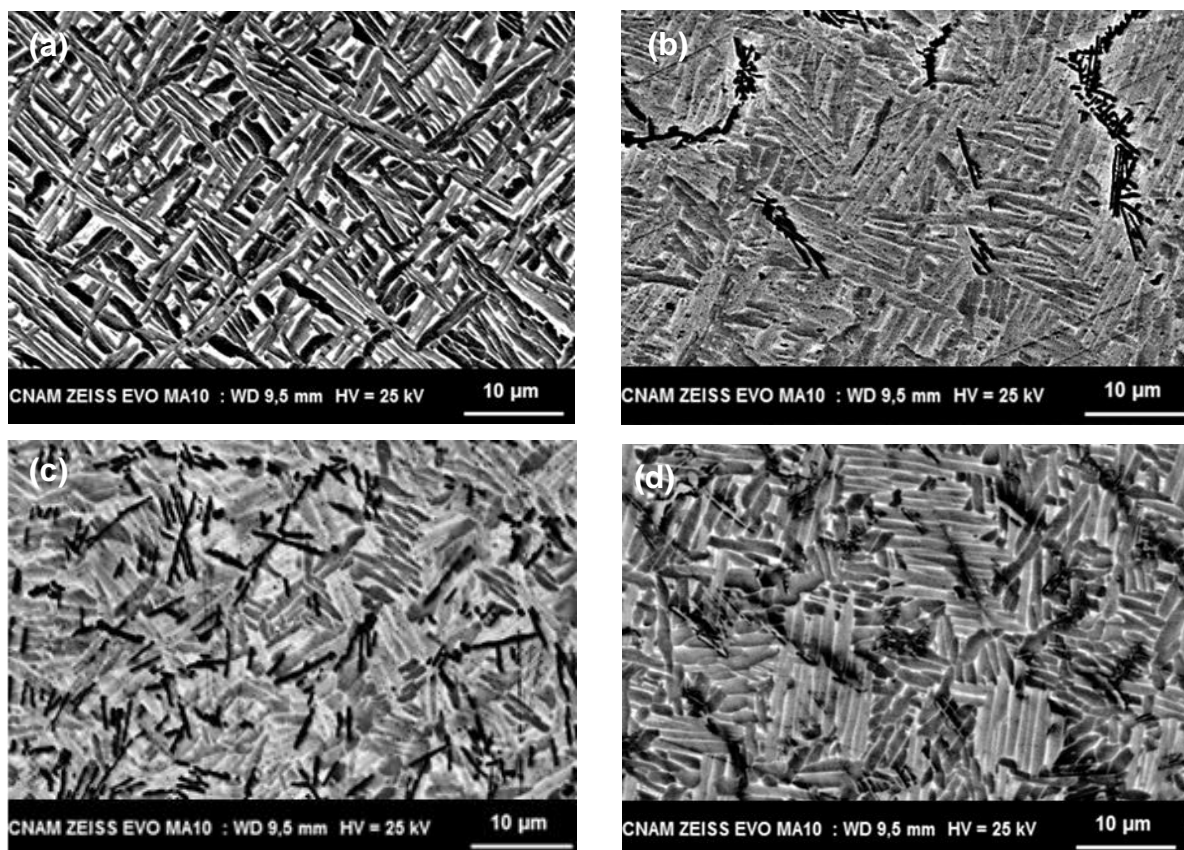
Par ailleurs, l'ajout de renfort dans la microstructure et la présence en volume de 2 % d'aiguilles de TiB (en noir sur les clichés MEB) tend à réduire légèrement (< 100 nm) l'épaisseur des lattes  $\alpha$  mais limite l'effet de la vitesse sur leur longueur, peut-être parce que les TiB jouent un rôle de germes pour les lattes  $\alpha$ .





**Figure 4-29 : Evolution des microstructures de Ti-6Al-4V + 0.5 % B<sub>4</sub>C fabriqué par FDPL en fonction des paramètres : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400**

La Figure 4-30 présente une comparaison des différents matériaux fabriqués à taux de renfort croissant avec la même paramétrie (P600V400). Outre l'augmentation de la proportion surfacique de renfort dans le matériau, on constate une évolution microstructurale limitée de la matrice pour des taux de B<sub>4</sub>C supérieurs à 0.5 %. Les lattes de Ti  $\alpha$  comme nous l'avons dit précédemment sont légèrement plus fines et plus courtes que sur le matériau non renforcé.



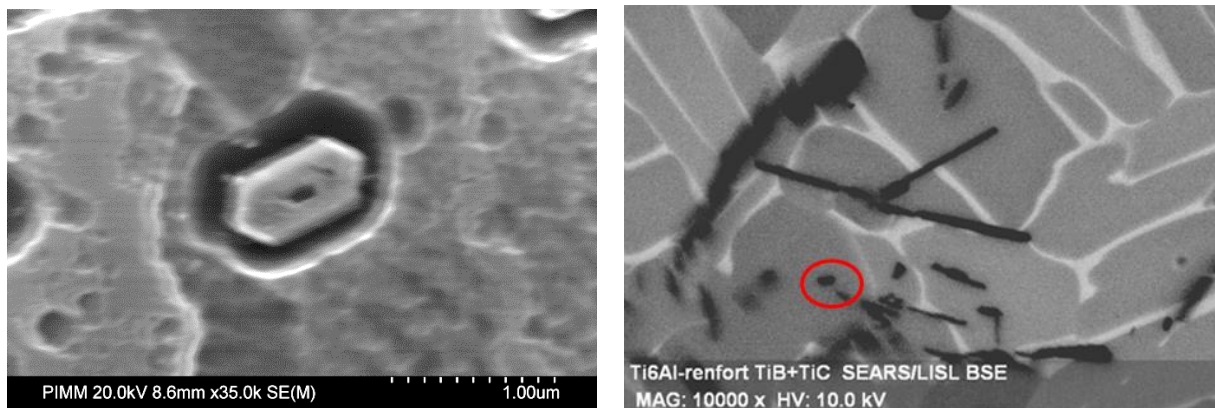
**Figure 4-30 : Evolution des microstructures fabriqué par FDPL (P600V400) en fonction du % de B<sub>4</sub>C : (a) 0 %, (b) 0.5 %, (c) 1.5 %, (d) 3 %**



- Analyse des renforts

On retrouve sur les différentes analyses MEB présentées ci-dessus, la distribution particulière des aiguilles de TiB dans la matrice Ti  $\alpha$  /  $\beta$ .

Si on regarde la morphologie des aiguilles à très fort grossissement (Figure 4-31), on constate qu'elles ont un profil prismatique (Zhang & al., 2011). Leur largeur est submicronique, et comprise entre 250 nm pour la partie la moins large du prisme et 500 nm pour la partie la large. Une étude statistique a permis de montrer que ces largeurs ne varient pas en fonction des paramètres opératoires.



**Figure 4-31: Image fort grossissement des renforts TiB: Mise en évidence de la forme prismatique des aiguilles de TiB**

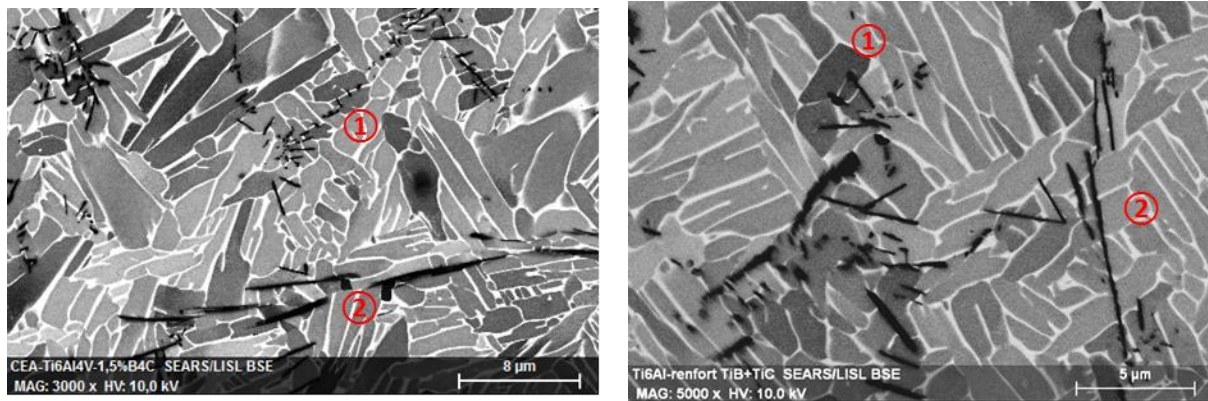
Par contre, les aiguilles TiB peuvent être séparées en deux catégories : (1) les aiguilles courtes et (2) les aiguilles longues Figure 4-32.

Ces deux types d'aiguilles sont réparties de façon différente au sein de la microstructure:

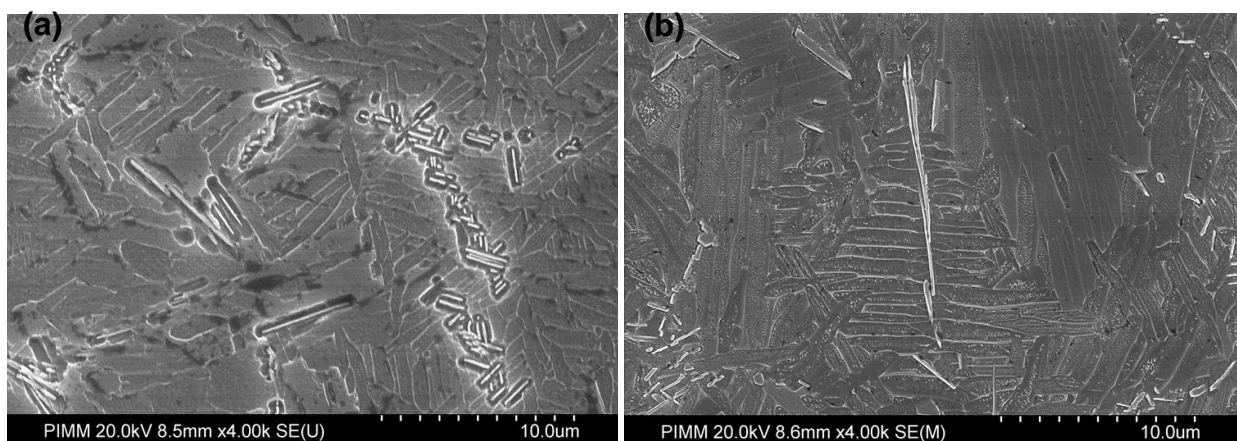
- Dans le cas des aiguilles courtes (< 6  $\mu$ m), elles ne sont pas réparties aléatoirement dans la microstructure et on les retrouve agglomérées en chapelet. Différents articles de la littérature ont montré qu'elles étaient principalement localisées aux anciens joints de grain  $\beta$  (Zhu & al., 2003) (Wang & al., 2015). Deux hypothèses peuvent être faites concernant la petite taille de ces aiguilles. Soit elles étaient initialement de taille importante et se sont fractionnées lors de la solidification, soit elles se sont formées en fin de solidification dans les joints de grains à forte concentration en bore (par ségrégation).
- Les aiguilles plus longues (> 8  $\mu$ m) sont plus isolées (Figure 4-33). On peut voir en Figure 4-32 (b) et Figure 4-33 que certaines aiguilles longues de TiB traversent les lattes de titane  $\alpha$ .

Des concentrations locales importantes en aiguilles courtes de TiB peuvent également révéler la présence et la position d'une particule B<sub>4</sub>C dans la zone fondue juste avant sa

réaction avec le Titane. On retrouve alors des orientations "en étoile" du TiB traduisant les axes de diffusion du B dans le Ti, et ayant pour épïcentre l'ancienne particule de B<sub>4</sub>C.



**Figure 4-32 : Présence de deux types d'aiguilles TiB : (1) courtes en chapelet, (2) longues. (P600V200, Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C)**

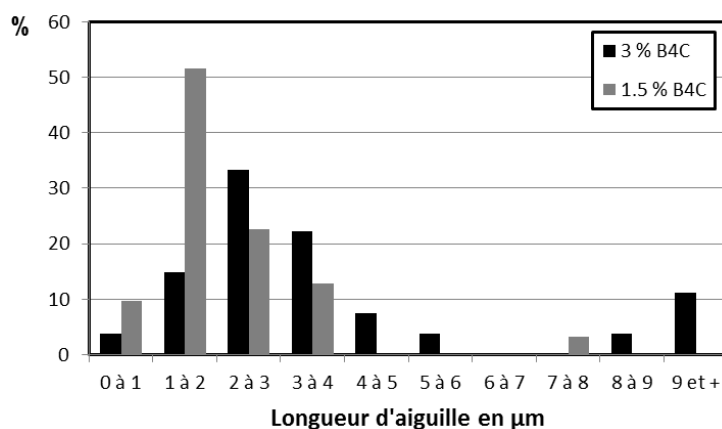


**Figure 4-33 : Présentation des deux différents types d'aiguilles : (a) courtes en chapelet, (b) longues**

La Figure 4-34 présente un histogramme représentant le pourcentage d'aiguilles en fonction de leur longueur pour deux composites : 1.5 % B<sub>4</sub>C et 3 % B<sub>4</sub>C. L'objectif est d'évaluer l'effet du % B<sub>4</sub>C sur les tailles moyennes d'aiguilles.

On retrouve nettement les deux populations d'aiguilles (courtes en moyenne  $\approx 2 - 3 \mu\text{m}$ , et longues  $\approx 8 - 10 \mu\text{m}$ ), avec une forte prédominance des aiguilles courtes (90 - 95 %), les aiguilles les plus longues étant minoritaires. On constate également une tendance à l'allongement des aiguilles (courtes et longues) avec l'augmentation du pourcentage de B<sub>4</sub>C, ainsi qu'une augmentation du nombre d'aiguilles de TiB longues à 3 % B<sub>4</sub>C. Ce dernier résultat pourrait être dû à une concentration de bore plus importante dans le titane en fin de solidification.

Pour finir, il est à noter que même à très fort grossissement il n'a pas été possible d'identifier de TiC (à priori globulaire) dans les différentes microstructures observées. Ce résultat pourrait confirmer la solubilisation importante du C dans la solution solide de Ti -  $\alpha$ .



**Figure 4-34: Histogrammes des longueurs d'aiguilles en nombre (P400V200)**

### 3.3 Analyse de la matrice Ti6Al4V par EBSD

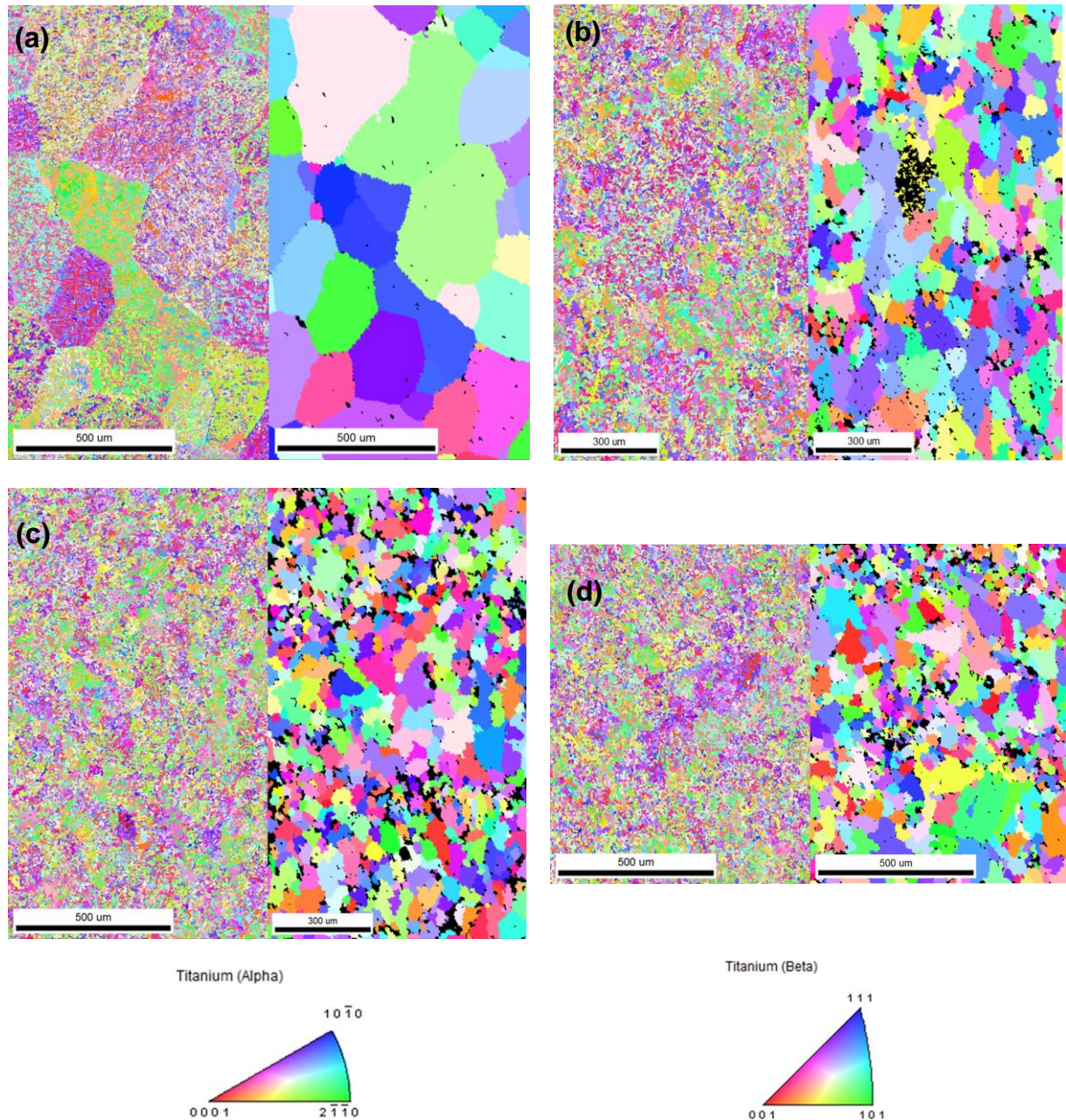
Les études menées en EBSD avaient pour objectif de quantifier l'évolution des tailles de grain dans la matrice Ti-6Al-4V et, à plus forte résolution, d'identifier les renforts TiB et TiC et de mettre en évidence d'éventuelles relations d'orientation cristallographique entre matrice et renforts.

Dans un premier temps concentrons-nous sur l'étude des matrices des différents matériaux. Nous avons tracé les histogrammes de désorientation cristallographique des matériaux fabriqués. Ces histogrammes permettent de mettre en évidence différents angles de désorientation, dont cinq valeurs correspondent bien aux désorientations théoriques inter-lattes  $\alpha$  (10.5°, 60°, 61°, 63°, 90°) déjà recensées dans la littérature (Vanderesse, 2008). Tous les autres angles de désorientation sont attribués aux ex-joints grains  $\beta$  et aux désorientations entre le titane et les renforts. Ces angles de désorientation nous permettent donc de tracer les anciens joints de grains  $\beta$ . Deux solutions ont été utilisées: tout d'abord un simple tracé des angles de désorientation non attribués aux désorientations entre lattes  $\alpha$  à l'aide du logiciel OIM. La seconde solution est l'utilisation du code ARPGE mis au point par Cyril Cayron de l'EPFL (Cayron & al., 2007), que C. Cayron a mis à notre disposition, qui permet la reconstruction automatique des phases mères, dans notre cas la phase  $\beta$  du titane.

Sur les différentes cartographies EBSD présentées en Figure 4-35 les anciens grains  $\beta$  du titane ont été tracés en vis-à-vis des microstructures finales des différents matériaux. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, on retrouve un affinement significatif de la phase  $\beta$  de la microstructure équiaxe en fonction du taux de renfort présent dans le matériau. Cet affinement est très prononcé avec l'ajout de 0.5 % B<sub>4</sub>C dans la matrice Ti-6Al-4V (45 μm contre 250 μm) mais évolue peu avec l'augmentation du taux de B<sub>4</sub>C (autour de

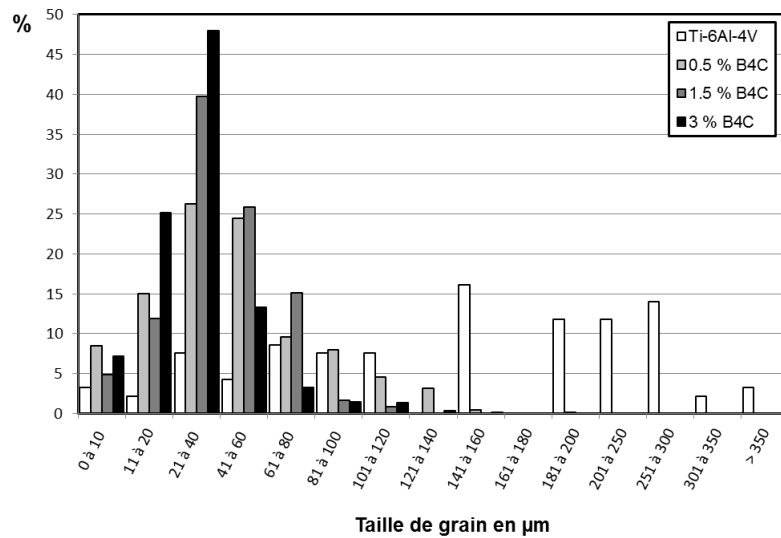


31  $\mu\text{m}$  à 3 % B<sub>4</sub>C). Il est attribué à un affinement des grains beta apparus lors de la solidification (Figure 4-36).



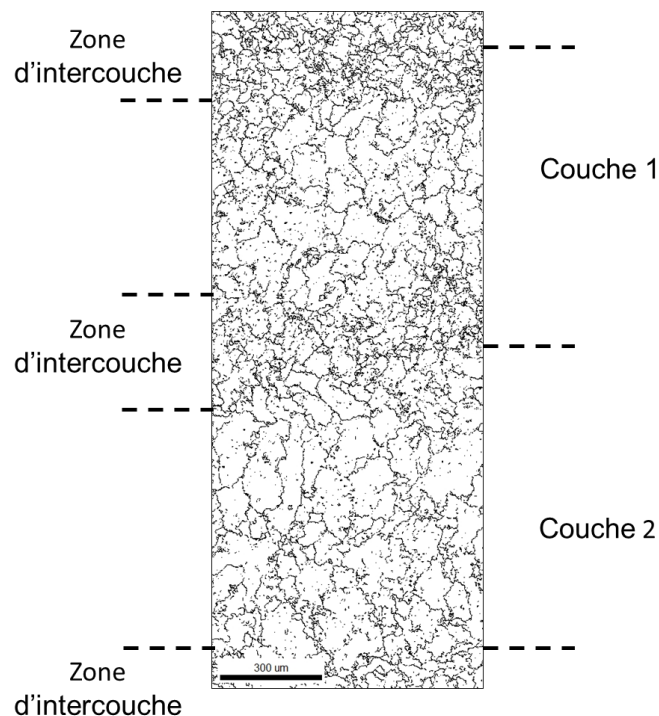
**Figure 4-35: Images EBSD mettant en évidence l'évolution des tailles de grain de matrice Ti-6Al-4V en fonction des taux de renforts (P400 V400) : (a) Ti-6Al-4V, (b) 0.5 % B<sub>4</sub>C, (c) 1.5 % B<sub>4</sub>C, (d) 3 % B<sub>4</sub>C**

La reconstruction des anciens grains  $\beta$  permet de comparer les tailles de grain  $\beta$  des différents matériaux (Figure 4-36), notamment pour les CMTi dont les différences de taille de grain sont moins flagrantes qu'avec le Ti-6Al-4V. Cependant on remarque que plus le taux de renfort augmente et moins l'on rencontre de grains de taille supérieure à 40  $\mu\text{m}$ .



**Figure 4-36 : Evolution des tailles des anciens grains  $\beta$  du Ti6Al4V en fonction du taux de renforts**

Au sein d'un même CMTi, on observe qu'une zone entre deux couches présente également une microstructure deux à trois fois plus fine (Figure 4-37) que le cœur des couches. Cette zone correspondrait à la partie non refusionnée de la couche précédente, d'une épaisseur de 300 µm pour les paramètres P400V200.

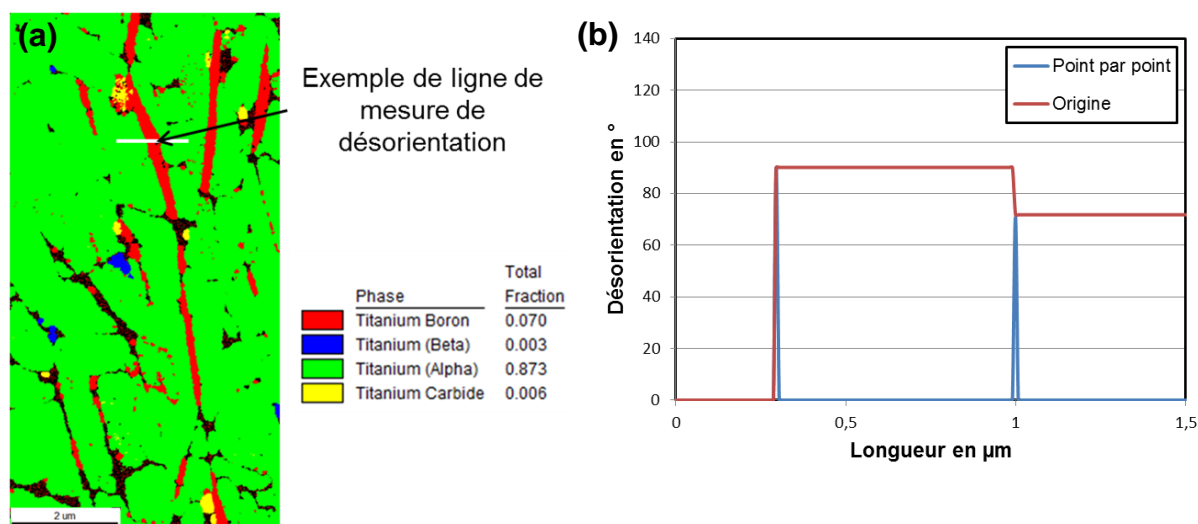


**Figure 4-37 : Présence d'un affinement des anciens grains beta au niveau d'une inter-couche. (Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C, P400 V200)**



Une étude à plus fort grossissement et meilleure résolution (0.25  $\mu\text{m}$ ) a été menée afin de vérifier la présence de TiC dans le matériau. La Figure 4-38 (a) nous permet de confirmer cette présence, le TiC ayant été clairement identifié comme phase par l'EBSD. Mais la quantité de TiC globulaire présent dans le matériau est faible et la taille des particules submicroniques. Par ailleurs, le TiC n'a pu être détecté que dans les matériaux comprenant 3 % B<sub>4</sub>C.

Cette analyse à forte résolution permet également d'étudier les désorientations locales de part et d'autre d'une aiguille de TiB (Figure 4-38 (b)). On observe alors que les désorientations entre la phase  $\alpha$  se trouvant de chaque côté de l'aiguille de TiB (ici  $\approx 72^\circ$ ) ne correspondent pas à des désorientations entre deux lattes  $\alpha$  d'un même grain  $\beta$ . Cette observation, ayant été vérifiée plusieurs fois, on confirme donc que les aiguilles de TiB se situent bien au niveau des anciens joints de grain  $\beta$ .



**Figure 4-38 : (a) Analyse de phase par EBSD à fort grossissement. (Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C, P400V200), (b) Mesure de désorientation**

### 3.4 Analyse chimique des matériaux fabriqués

L'analyse chimique des murs avait différents objectifs : (1) quantifier l'évolution des éléments d'alliages (Al, V) dans la matrice en fonction des paramètres du procédé, (2) caractériser les renforts (B, C), (3) identifier la présence éventuelle d'oxydes.

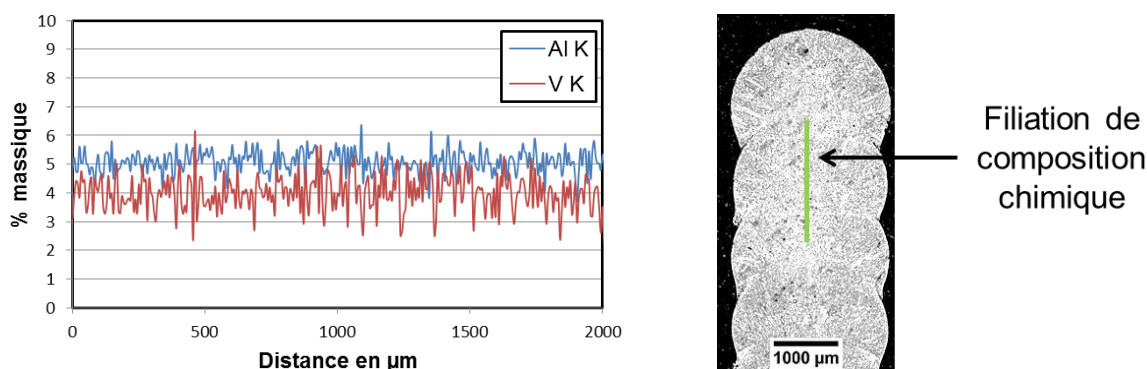
Deux techniques ont été utilisées, la spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et la spectroscopie d'absorption infrarouge après fusion réductrice pour N et O.

En moyenne les analyses EDS mettent en évidence une réduction du taux d'aluminium de l'ordre de -1 % (Tableau 4-5) qui peut être attribué à des phénomènes d'évaporation à la surface des zones fondues. Ce résultat est contradictoire avec les niveaux de température

calculés en zone fondue (Figure 4-16) qui sont inférieurs à 2000°C ( $T_{\text{vap}}(\text{Al}) \approx 2500^\circ\text{C}$ ). La fiabilité des mesures quantitatives en EDS ne permet cependant pas d'être plus précis sur les résultats obtenus. A l'échelle de quelques couches de fabrication, on n'obtient pas de variations significatives des taux d'aluminium et de vanadium, en particulier au niveau des inter-couches (Figure 4-39). Une analyse plus microscopique au niveau de quelques lattes montre des différences de contraste chimique qui traduisent des variations de composition en Aluminium d'une latte à une autre (Figure 4-32 (a)) (de 4 à 6 %) et la présence de carbone en solution. Les fluctuations du taux de vanadium essentiellement contenu dans la phase  $\beta$  résiduelle n'ont pu être quantifiées en raison de leur dimension réduite.

Matériau	Ti % massique	Al % massique	V % massique
<b>Poudre de Ti-6Al-4V</b>	90.5	5.9	3.6
<b>P600V200</b>	91.3	5	3.7
<b>P400V200</b>	91.7	4.9	3.4
<b>P600V400</b>	91.4	5	3.6

**Tableau 4-5 : Composition chimique du Ti-6Al-4V pour différents jeux de paramètres**



**Figure 4-39 : Evolution du % d'Al et de V (Ti-6Al-4V, P600V200)**

Industriellement les taux d'oxygène acceptables en solution solide dans les alliages de titane sont censés être inférieurs à 2000 ppm (0.2 %) afin de limiter l'effet néfaste vis-à-vis de la ductilité du matériau. L'analyse par fusion réductrice des éléments N et O présents dans les murs indique des niveaux d'oxygène supérieurs pour les essais réalisés avec une protection locale (pour deux gaz de protection différents Ar et He) sur le poste instrumenté (Tableau 4-6). Les essais réalisés sur la machine industrielle (< 100 ppm) ont permis de limiter le taux d'oxygène à des valeurs inférieures à 0.1 %. Les taux d'azote différents obtenus avec les deux dispositifs expérimentaux n'ont pu être expliqués. Bizarrement, on observe sur l'Optomec une pollution puisque le taux de N dépasse même 1000 ppm.

Matériau	Paramètres	Poste	Gaz porteur	Taux d'oxygène	Azote
1.5 % B <sub>4</sub> C	P600V200	Instrumenté	Ar	0.32 %	0.04 %
1.5 % B <sub>4</sub> C	P600V200	Instrumenté	He	0.26 %	0.04 %
0.5 % B <sub>4</sub> C	P400V200	Optomec	Ar	0.08 %	0.11 %
0.5 % B <sub>4</sub> C	P600V400	Optomec	Ar	0.08 %	0.21 %

Tableau 4-6 : Quantification N et O réalisée après fusion réductrice

### 3.5 Etude microstructurale des échantillons élaborés sur machine industrielle

Les conditions d'éclairement laser étant localement différentes (distribution spatiale et diamètre de faisceau) entre les essais réalisés sur poste instrumenté ( $d = 1.7$  mm, distribution homogène) et sur machine industrielle ( $d = 1.5$  mm, distribution gaussienne), nous avons vérifié, à titre comparatif l'état microstructural des échantillons élaborés sur la machine OPTOMEC, et destinés aux essais mécaniques.

Ces échantillons présentent tout d'abord un aspect plus brillant (Figure 4-40), en accord avec la meilleure couverture gazeuse ( $< 100$  ppm O<sub>2</sub>). L'étude porte sur les deux jeux de paramètre (P600V200 et P400V200) qui permettent d'obtenir une bonne continuité métallurgique entre les couches et deux taux de renforts : 0.5 % B<sub>4</sub>C et 1.5 % B<sub>4</sub>C.

Un premier constat : les géométries des murs (largeur et hauteur par couche) ne varient pas par rapport aux essais effectués sous protection locale d'argon (Figure 4-8), de même que les valeurs de rugosité.

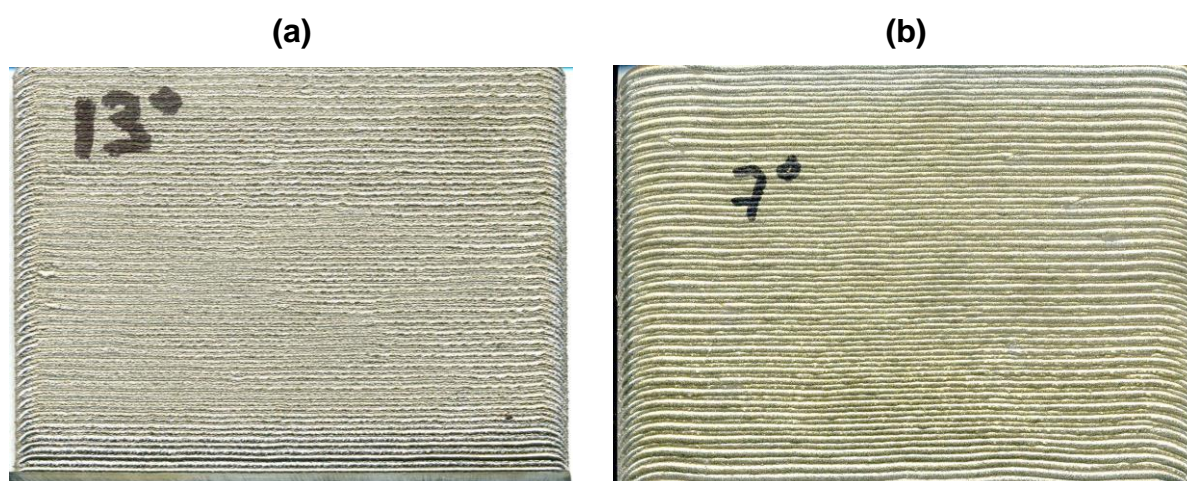
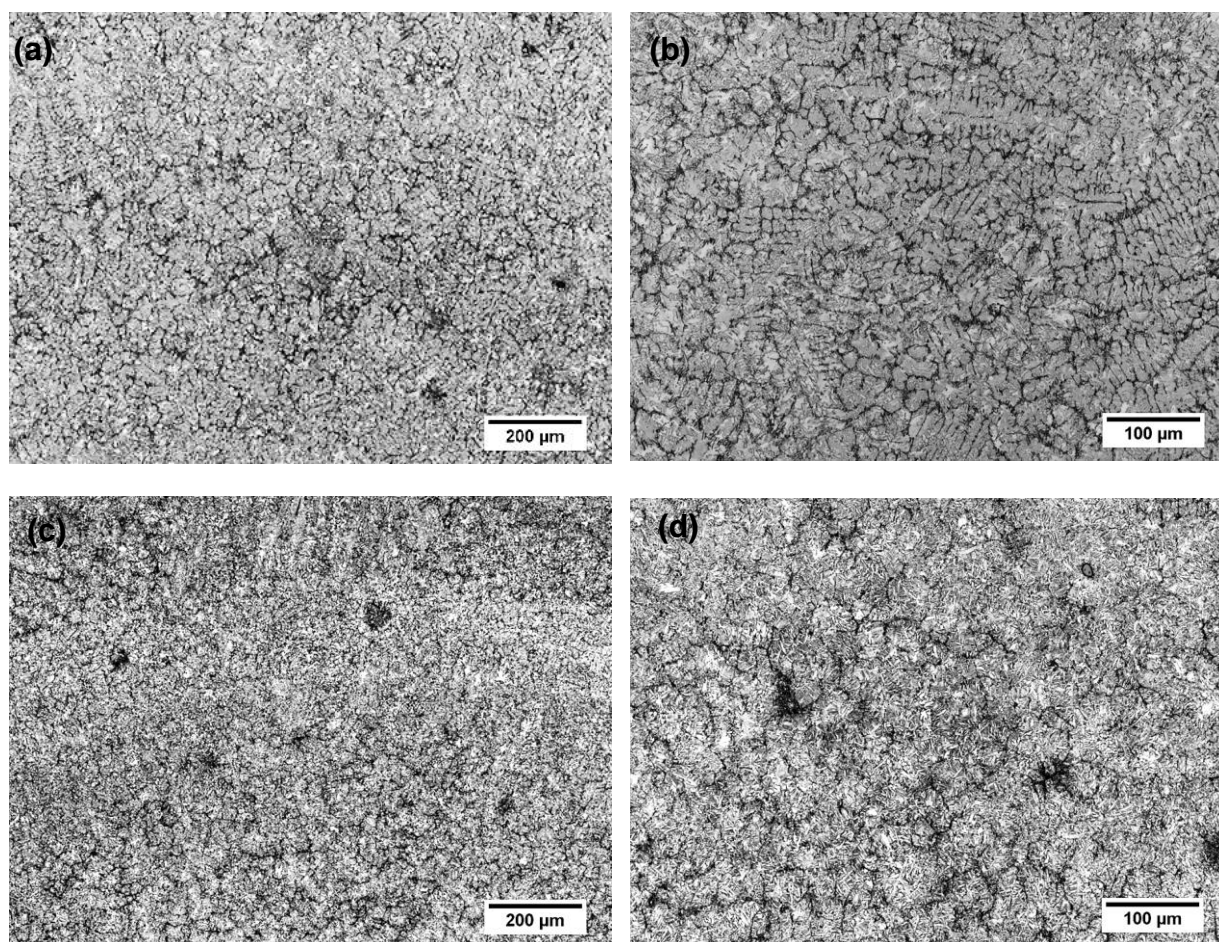


Figure 4-40 : Murs (100 mm x 75 mm) réalisés sur Machine OPTOMEC LENS 850R (a) P400 V200, (b) P600 V200 (Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C)

Dans un second temps, nous avons réalisé une étude microstructurale des murs. Les évolutions des microstructures obtenues en fonction de la puissance laser sont les mêmes que celles identifiées sur les murs réalisés sur poste instrumenté. On retrouve les motifs formés par les aiguilles TiB aux anciens joints de grain  $\beta$  ainsi que des tailles d'aiguilles similaires. De même, à puissance élevée (600 W) la microstructure reste plutôt dendritique (Figure 4-41 (b)) et plus équiaxe à puissance inférieure (400 W) (Figure 4-41 (d)). Parmi les différences constatées, la présence d'un plus grand nombre de B<sub>4</sub>C infondus à 400 W (Figure 4-41 (d)).

Finalement, ces résultats et les microstructures similaires obtenues permettent de valider a posteriori l'étude métallurgique faite sous protection gazeuse locale.

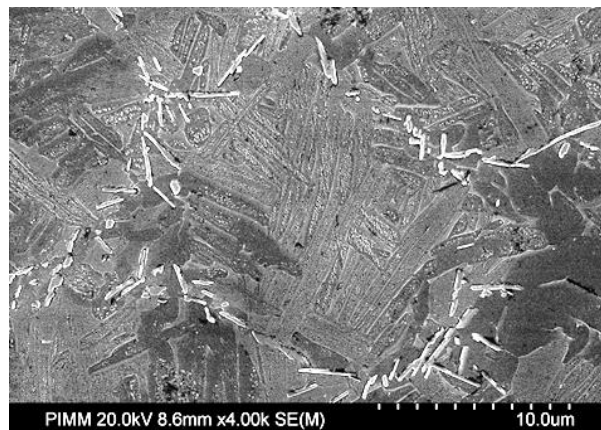


**Figure 4-41 : Microstructures Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C (a), (b) P600V200 et (c), (d) P400V200**

### 3.6 Discussion sur les microstructures obtenues

Les principales conclusions et observations qui ont pu être faites sur les microstructures des composites élaborés par FDPL sont :

- une localisation des renforts principalement aux anciens joints de grain  $\beta$ . (Figure 4-42),
- la présence de deux types d'aiguilles TiB : des courtes en chapelet aux anciens joints de grain  $\beta$  et des longues traversant des lattes  $\alpha$ ,
- un affinement global de la taille des grains  $\beta$  parents avec l'apport de B<sub>4</sub>C et un affinement plus prononcé au niveau des inter-couches,
- une microstructure de la matrice constituée de lattes  $\alpha$  parallèles, de longueur inférieure à celle obtenue pour le Ti-6Al-4V pur,
- la quasi-absence de TiC.



**Figure 4-42 : Localisation des aiguilles de TiB aux joints de grain  $\beta$**

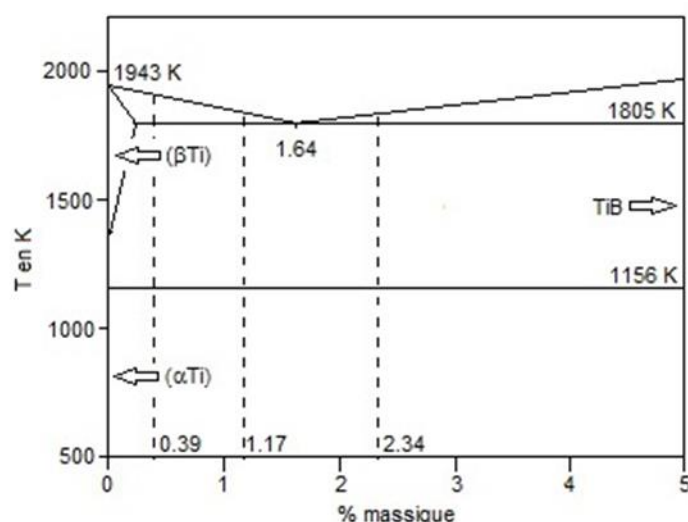
Plusieurs explications peuvent être apportées à ces résultats.

La faible présence de TiC dans le matériau peut être attribuée à une augmentation (x 3) du taux de carbone en solution solide dans le titane à vitesse de solidification élevée. Le taux de carbone réel en solution solide n'a pas pu être mesuré, mais l'analyse des paramètres de maille par DRX montre bien une distorsion de la maille de titane proportionnelle au taux de B<sub>4</sub>C (Tableau 4-4), qui traduit une augmentation constante de la solubilisation du carbone. Le TiC précipiterait alors uniquement pour 3 % B<sub>4</sub>C (0.65 % massique C) sous forme de globules de petite dimension, à proximité des aiguilles de TiB, donc au niveau des anciens joints de grains  $\beta$ .

Plus de 90 % des aiguilles de TiB sont de petite taille (< 8  $\mu$ m) et sont réparties en chapelets qui forment un réseau discret. Pour expliquer la localisation de ces aiguilles, nous pouvons proposer un mode de solidification, en accord avec les hypothèses formulées par (Dartigues, 2004) sur des composites Ti / TiB élaborés par fonderie.



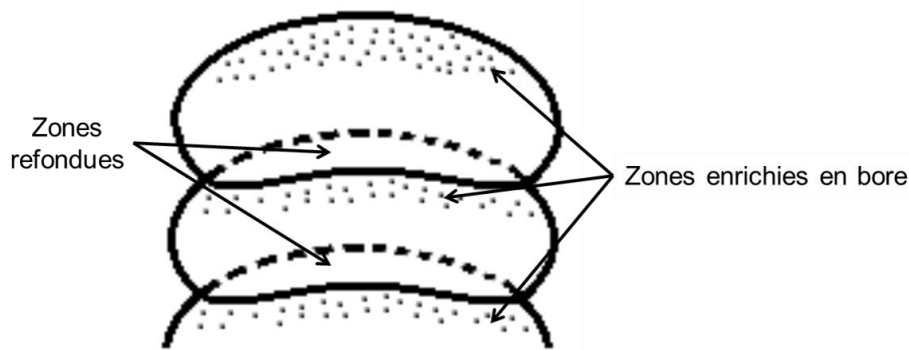
Pour des concentrations massiques en bore inférieure à 1.64 % massique (pour 0.5 % et 1.5 % B<sub>4</sub>C) nous nous situons dans le domaine hypoeutectique (< 1.64 % massique de bore) du diagramme binaire Ti - B (Figure 4-43). Dans ces conditions le liquide métallique initial, commence à se solidifier par la précipitation de phase  $\beta$ . Au cours de la croissance de cette phase  $\beta$ , le bore est rejeté dans le liquide en amont du front de solidification avec un enrichissement progressif du liquide vers la composition eutectique (1.64 % massique B). Au niveau de la température eutectique, des cristaux de TiB précipitent pour former un mélange Ti -  $\beta$  / TiB. Les fines aiguilles de TiB ainsi formées se retrouvent donc aux joints de grain  $\beta$ , ce qui bloque la croissance des grains  $\beta$  au cours du refroidissement en phase solide et diminue leur taille par rapport au Ti-6Al-4V non renforcé.



**Figure 4-43 : Diagramme de phase Ti / B (0.39 : 0.5 % B<sub>4</sub>C, 1.17 : 1.5 % B<sub>4</sub>C, 2.34 : 3% B<sub>4</sub>C)**

De façon similaire, la localisation des TiC à proximité des aiguilles TiB traduirait également un rejet d'une partie du carbone en excès en amont du front de solidification.

Si l'affinement croissant de la microstructure avec le taux de B<sub>4</sub>C semble dû à une réduction de l'intervalle de solidification  $\Delta T$  ( $T_{\text{liquidus}} - T_{\text{solidus}}$ ), l'affinement plus prononcé identifié au niveau des inter-couches pourrait être attribué au phénomène suivant : (1) lors de la solidification d'une zone fondue du bas vers le haut. Une ségrégation plus macroscopique du bore intervient, qui tend à enrichir le haut des couches, à augmenter le taux de renfort TiB et à provoquer l'affinement des grains Ti -  $\beta$ , (2) la couche suivante ne refond pas complètement la zone enrichie en Bore de la ou des couches précédentes et laisse donc une zone affinée sous la zone refondue (Figure 4-44).



**Figure 4-44 : Schéma de l'enrichissement en bore au niveau des inter-couches**

Nous avons vu qu'une partie des aiguilles (moins de 10 %) avait une morphologie plus élancée. Ce type de morphologie pourrait être expliqué par un mode de solidification différent où les aiguilles seraient formées en début de solidification à partir d'une zone localement enrichie en bore dans la zone fondue. Elles seraient donc formées à partir d'un liquide hypereutectique et correspondraient à du TiB primaire.

Les matériaux élaborés présentent, donc une microstructure hypoeutectique où la majorité des aiguilles sont de petite taille et situées aux anciens joints de grain  $\beta$ . Une incohérence peut cependant être mise en évidence. En effet pour un ajout de 3 % de B<sub>4</sub>C, on obtient 2.4 % massique de bore. Ce taux de bore aurait dû changer les microstructures obtenues en une microstructure hypereutectique constituée majoritairement d'aiguilles de TiB primaires (formées avant l'eutectique). On constate que ce n'est pas le cas, puisqu'on conserve globalement une microstructure similaire quel que soit le taux de B<sub>4</sub>C. Une explication pourrait provenir de la répartition non homogène du bore dans le bain liquide, en raison d'un temps de fusion réduit des particules, qui favoriserait la formation des aiguilles TiB primaire pour 3 % B<sub>4</sub>C. La microstructure résultante pour le composite à 3 % de B<sub>4</sub>C pourrait donc être qualifiée de mixte (grosses aiguilles primaire + réseau de petites aiguilles eutectiques).

Une question reste cependant ouverte. En effet, la solubilité du bore est théoriquement différente dans la phase  $\alpha$  (quasiment nulle) et dans la phase  $\beta$  (0.22 % massique). La question est de savoir que devient le bore libéré lors du passage du transus  $\beta$ . Plusieurs hypothèses ont été émises :

- Le bore est rejeté dans la phase  $\beta$  résiduelle,
- De petites aiguilles de TiB sont formées en phase solide,
- La solubilité du B dans la phase Ti –  $\alpha$  est plus grande que la solubilité théorique en raison de la grande vitesse de solidification,
- La solubilité du bore dans la phase  $\beta$  est plus faible que prévu en raison de la présence de carbone en insertion dans la maille cristallographique cubique centrée.

Le chemin de solidification découlant de ces hypothèses est donné en Figure 4-45.

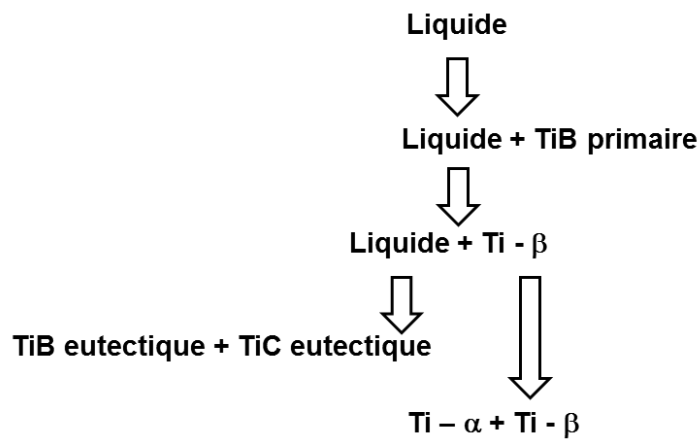


Figure 4-45 : Chemin de solidification

## 4 CARACTERISATION MECANIQUE

### 4.1 Microdureté : étude des propriétés mécaniques locales

Nous avons tout d'abord caractérisé l'évolution de la dureté en fonction du taux de B<sub>4</sub>C ou en fonction des paramètres à taux de B<sub>4</sub>C fixe (Figure 4-46).

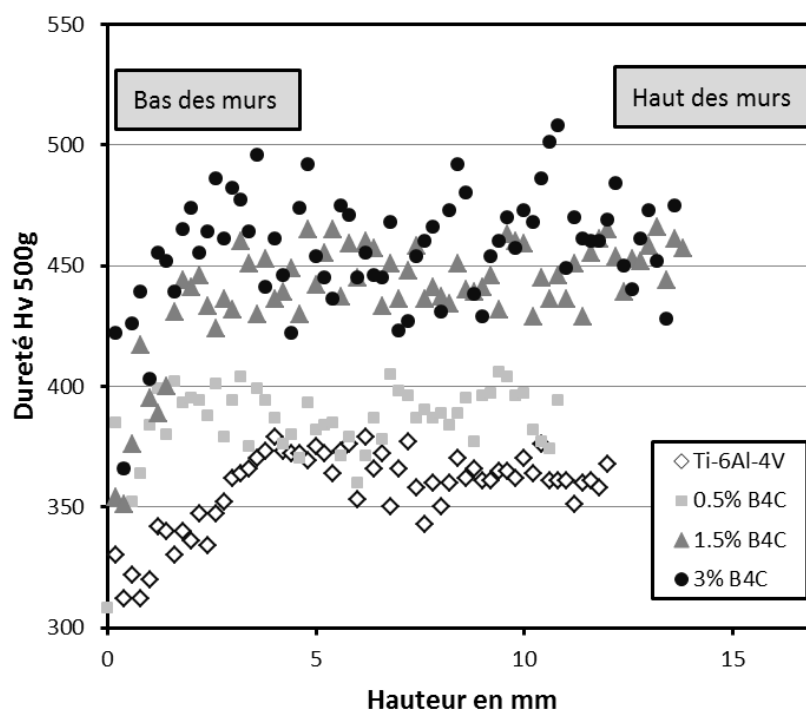
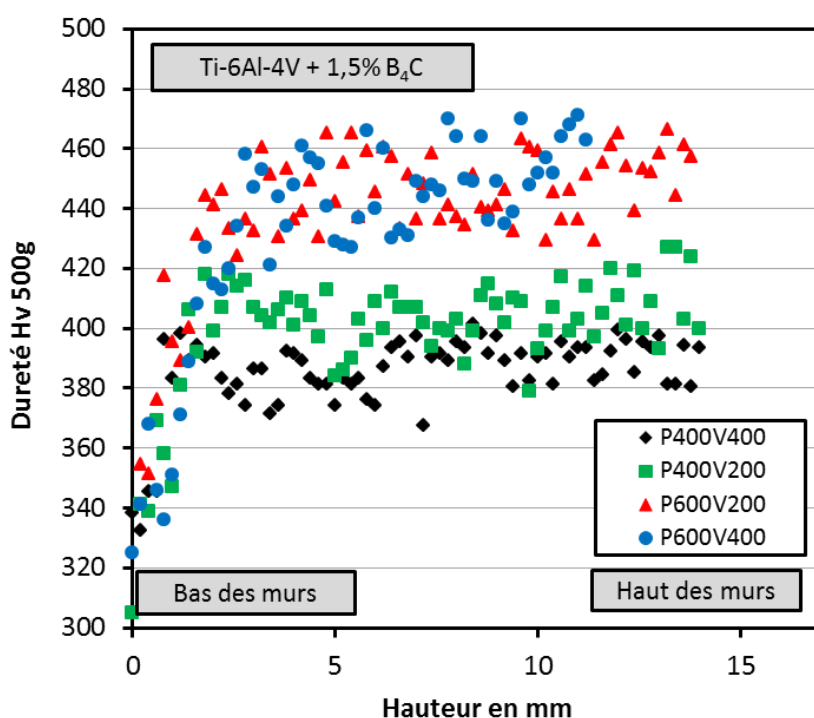


Figure 4-46 : Filiations de dureté en fonction du % de B<sub>4</sub>C à P600V200



Dans le premier cas on peut voir que la dureté augmente avec le taux de B<sub>4</sub>C et donc avec la proportion volumique de renforts TiB. On remarque cependant une plus grande augmentation de dureté entre 0.5 % et 1.5 % B<sub>4</sub>C qu'entre 1.5 % et 3 % B<sub>4</sub>C. L'hypothèse que l'on peut faire vis-à-vis de la variation de dureté repose sur l'effet du carbone en solution solide dans le titane  $\alpha$ . En effet, ce taux de carbone est censé avoir un effet plus important sur les caractéristiques mécaniques que la concentration de renfort dans le matériau (Eq 1-9 Chapitre 1). On peut donc penser que la solubilité maximale de carbone dans le titane est atteinte pour une concentration de 1.5 % alors qu'elle ne l'est pas pour 0.5 %. La faible différence de dureté entre 1.5 et 3 % reposerait alors uniquement sur l'augmentation de la fraction volumique de renforts TiB dans le matériau. Par ailleurs la diminution de taille de grains observé avec l'ajout de B<sub>4</sub>C devrait favoriser (en  $1/\sqrt{d}$ ) l'augmentation de la résistance mécanique (Eq 1-8 Chapitre 1). Les variations limitées de dureté (+ 30 %) ne permettent cependant pas de considérer ce mécanisme de type Hall-Petch comme prépondérant.

D'autre part si l'on observe les différentes filiations de dureté, on peut voir qu'il n'y a pas de différence significative entre le bas et le haut des murs. Cela nous permet de penser que les caractéristiques mécaniques sont relativement homogènes dans le matériau.



**Figure 4-47: Influence de (P, V) sur la dureté à % B<sub>4</sub>C fixé ici 1.5 % massique de B<sub>4</sub>C**

La Figure 4-47 présente les variations de la dureté en fonction de la paramétrie utilisée pour un même taux de renforts (1.5 % B<sub>4</sub>C). On constate une nette augmentation de la dureté

avec la puissance ( $\Delta H_v = + 60$  Hv en passant de 400 à 600 W). La vitesse quant à elle n'a qu'un faible impact sur la dureté (+ 20 Hv maximum en diminuant la vitesse). Ces résultats suivent les cycles thermiques imposés au matériau : les paramètres conduisant aux cycles thermiques les plus chauds (P600V200) conduisent également aux duretés les plus élevées (Figure 4-16). Le même type d'évolution a déjà été obtenu sur du Ti-6Al-4V non renforcé (Gharbi, 2013) (Maisonneuve, 2006) et expliqué par une augmentation de la fraction volumique de phase  $\beta$  résiduelle. Une explication similaire pourrait être proposée mais n'a pu être vérifiée expérimentalement, faute de pics de Ti –  $\beta$  interprétables en DRX.

## 4.2 Mesure des modules d'Young par méthode ultrasonore

Une caractéristique mécanique importante pour le composite élaboré est son module d'Young, et en particulier l'évolution de ce module avec la température. Dans ce qui suit la méthode ultrasonore a été utilisée pour mesurer la variation en température des modules élastiques longitudinaux de composites présentant des taux de B<sub>4</sub>C variables et pour différents paramètres du procédé. Le Tableau 4-7 résume les résultats obtenus pour trois matériaux: le Ti-6Al-4V non renforcé, 1.5 % B<sub>4</sub>C et 3 % B<sub>4</sub>C, et les quatre paramètres.

Si l'on considère uniquement les résultats du Ti-6Al-4V fabriqué par FDPL, les modules varient de 111.7 GPa à 116 GPa, la variation étant comprise dans les barres d'erreurs sur la mesure (+/- 3 GPa).

L'ajout de renforts TiB dans le Ti-6Al-4V et l'effet du carbone en solution solide augmente les modules d'Young de l'ordre de + 7 GPa en moyenne avec 1.5 % B<sub>4</sub>C et + 9 GPa avec 3 % B<sub>4</sub>C à température ambiante. L'écart entre les deux composites est donc faible (< 3 GPa), ce qui est en accord avec les variations de microdureté.

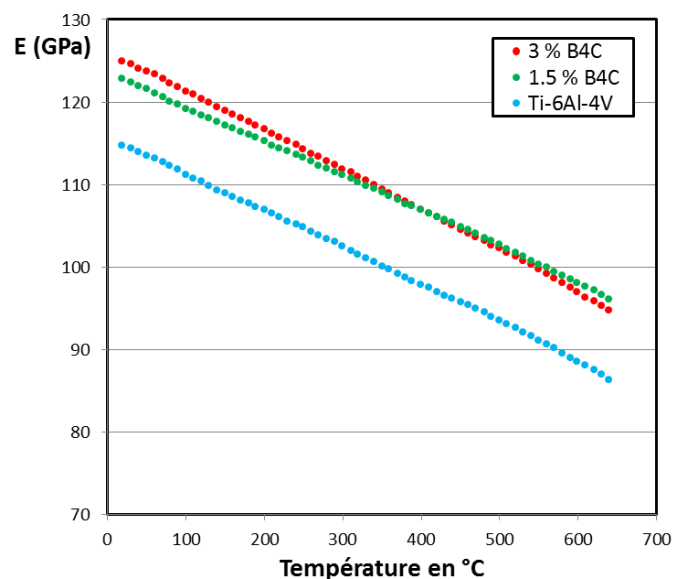
% renforts	Densité $\pm 0.01$	P400V200	P400V400	P600V200	P600V400
0	4.39	114.5	116.0	112.0	111.7
1.5-B <sub>4</sub> C	4.39	121.8	119.9	121.7	
3.0-B <sub>4</sub> C	4.39	124.2	123.3	123.0	

**Tableau 4-7 : Modules d'Young mesurés à température ambiante**

La Figure 4-48 présente les essais réalisés entre 20°C et 600°C pour la paramétrie P400V200. On observe un décalage régulier des modules d'Young (de l'ordre de + 9 GPa) entre le Ti-6Al-4V et les composites, quelle que soit la température, les modules décroissant de façon linéaire pour chacun des matériaux. Si l'on compare les variations relatives de modules à 20°C ( $\Delta E/E = + 7.5$  %), et à 600°C ( $\Delta E/E = + 10.5$  %), on constate que l'effet composite lié à l'ajout de B<sub>4</sub>C est légèrement plus bénéfique à haute température.

Au-delà de 400 °C, les modules du Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C deviennent supérieurs à ceux du Ti-6Al-4V + 3 % B<sub>4</sub>C, la pente  $E = f(T)$  étant plus prononcée à 3 % B<sub>4</sub>C. Ce phénomène n'a pas pu être expliqué.

La faible différence de comportement entre 1.5 % et 3 % B<sub>4</sub>C peut être attribuée à la faible variation de solubilité du carbone dans le Titane qui semble avoir plus d'influence sur les valeurs de modules d'Young que le taux de renforts. Comme pour les duretés, on peut faire l'hypothèse que le taux de solubilité maximal est atteint dès 1.5 % de B<sub>4</sub>C et que la différence de module entre 1.5 et 3 % est uniquement due aux renforts.



**Figure 4-48 : Influence du % B<sub>4</sub>C sur les modules d'Young (entre 20°C et 600°C) à P400V200**

### 4.3 Essais de traction quasi-statique

Les essais de traction ont été effectués à température ambiante et à 500 °C. Le dispositif d'extensométrie, permettant de mesurer la déformation vraie dans la partie utile des éprouvettes n'a pu être utilisé que pour les essais à chaud pour des problèmes de rupture prématurée dans les systèmes de fixation des éprouvettes. Par conséquent les résultats sont présentés soit en terme de contrainte / déplacement de traverse (à 20 °C) ou en contrainte / déformation mesurée par extensomètre (à 500 °C).

Les essais à froid permettent de mettre en évidence une nette différence de comportement des éprouvettes Ti-6Al-4V prélevées dans le sens longitudinal et transversal, en particulier au niveau des déplacements à rupture très limités dans le sens transversal. Les contraintes à rupture sont également plus élevées dans le sens longitudinal (1100 MPa contre 1000 +/- 30 MPa) (Figure 4-49 (a)). Sur les composites (Figure 4-49 (b)) aucune ductilité n'a été observée, et les éprouvettes ont systématiquement cassé dans le domaine élastique avec

une contrainte de l'ordre de 1050 à 1200 MPa dans le sens longitudinal et 650 MPa dans le sens transversal.

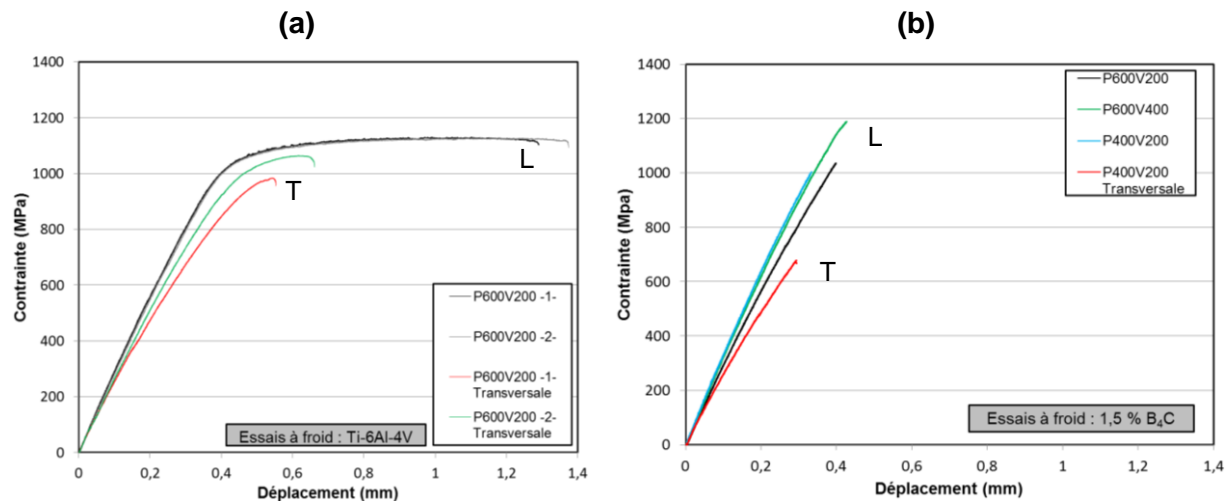


Figure 4-49 : Essais de traction à 20°C, (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C

Les essais à chaud confirment l'anisotropie des propriétés mécaniques sur le Ti-6Al-4V avec une résistance à rupture de 780 MPa dans le sens L et 620 MPa dans le sens T et une nette chute de ductilité dans le sens T. Sur le composite les propriétés sont plus isotropes, avec une augmentation de la contrainte à rupture par rapport au Ti-6Al-4V (> 810 MPa) et une chute de l'allongement à rupture. Un bilan des essais mécaniques est présenté en Tableau 4-8. L'allongement à rupture  $\epsilon$  est calculé à partir de la longueur finale de l'éprouvette et de la longueur utile de l'éprouvette (15 mm).

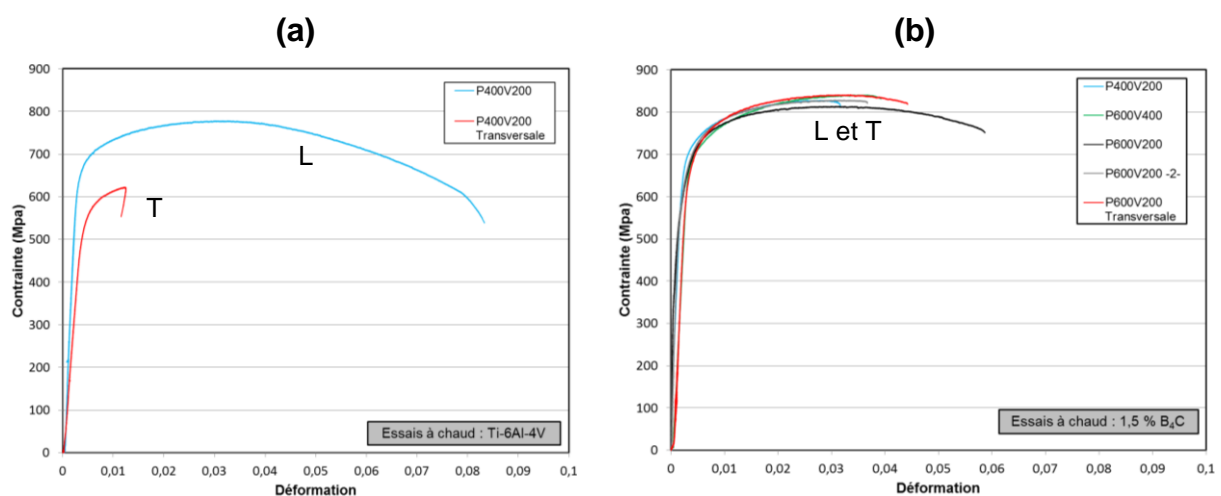


Figure 4-50 : Essais de traction à 500°C (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C

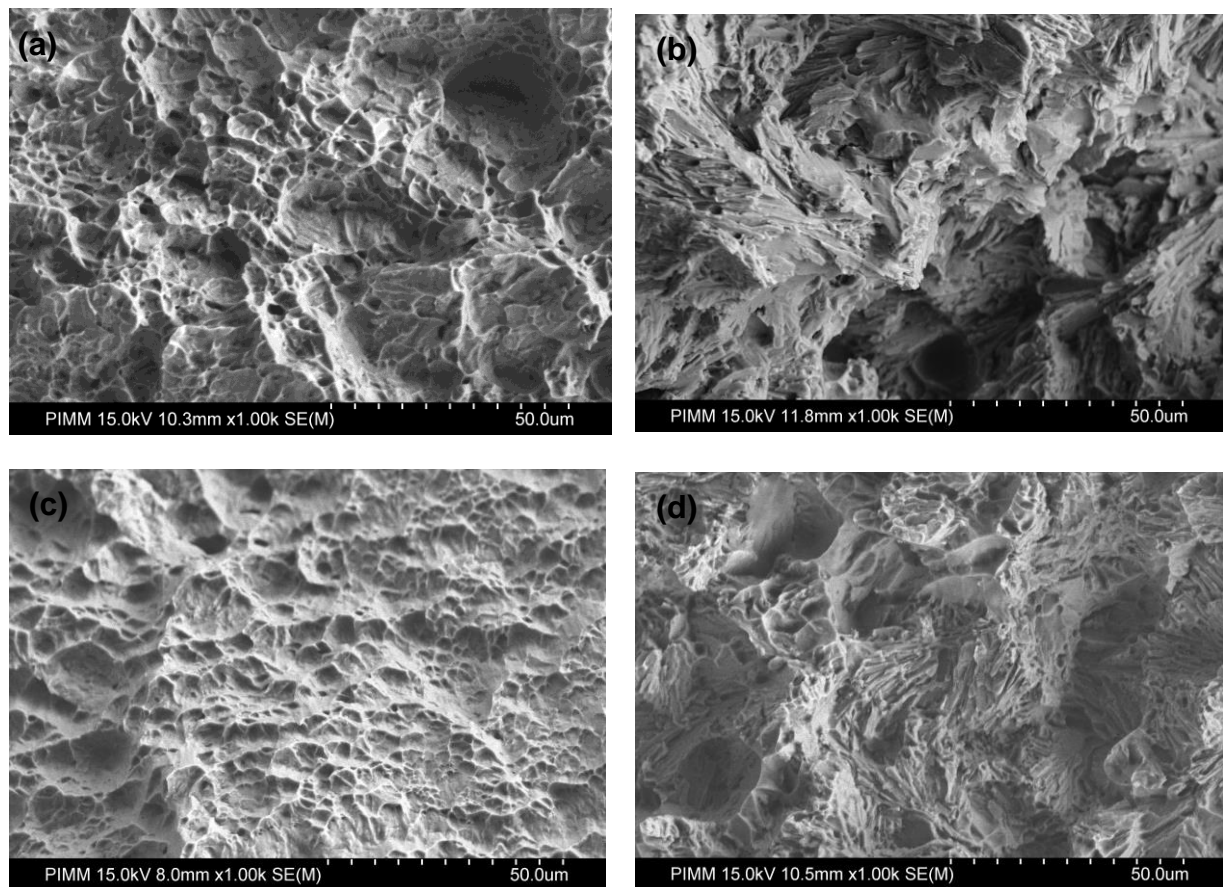
Matériaux	Température	Sens (L ou T)	P / V	$\sigma_{Max}$	A%
Ti-6Al-4V	20 °C	L	P400V200	1179	
Ti-6Al-4V	20 °C	L	P600V200	1131	9,5
Ti-6Al-4V	20 °C	L	P600V200	1129	9,6
Ti-6Al-4V	20 °C	T	P600V200	984	2
Ti-6Al-4V	20 °C	T	P600V200	1064	1,8
Ti-6Al-4V	500 °C	L	P400V200	778	17
Ti-6Al-4V	500 °C	T	P400V200	623	4
1,5 % B <sub>4</sub> C	20 °C	L	P400V200	1004	1,9
1,5 % B <sub>4</sub> C	20 °C	L	P600V400	1189	2,3
1,5 % B <sub>4</sub> C	20 °C	L	P600V200	1036	2,7
1,5 % B <sub>4</sub> C	20 °C	T	P400V200	679	2,8
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	L	P600V200	813	12,8
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	L	P600V200	828	6,3
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	L	P600V400	840	7,7
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	L	P600V400	860	7,1
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	L	P400V200	828	6,4
1,5 % B <sub>4</sub> C	500 °C	T	P600V200	841	9,3

Tableau 4-8 : Bilan des essais mécaniques

Au final, aucun effet direct des paramètres procédés vis-à-vis des propriétés mécaniques n'a été mis en évidence. Sur la Figure 4-49 (a) les deux courbes P600V200 1 et 2 correspondent à la même paramétrie avec et sans traitement thermique (550 °C, 2 heures). On constate qu'il n'y a pas d'effet du traitement de détensionnement sur les propriétés mécaniques.

Sur les faciès de rupture, on met en évidence un mode de rupture majoritairement ductile et transgranulaire à chaud sur Ti-6Al-4V, avec la présence de fines cupules (Figure 4-51 (c)). Une contribution intergranulaire (décohésion de joints de grain) semble être également observée à froid sur le Ti-6Al-4V.

Sur le composite, les faciès sont différents. On distingue un clivage important à froid comme à chaud. Ils traduisent une rupture plus fragile (Figure 4-51 (b)), en accord avec l'absence de ductilité, qui semble intervenir dans les lattes  $\alpha$ . Peu de différences sont cependant constatées entre les faciès à chaud et à froid, malgré une différence importante de ductilité. Nous n'avons pas observé de décohésion à l'interface renfort / matrice ou de rupture des renforts.



**Figure 4-51 : Faciès de rupture (a) Ti-6Al-4V (20°C, P600V200), (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C (20°C, P600V200), (c) Ti-6Al-4V (500°C, P400V200), (d) Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C (500°C, P600V200)**

Dans le chapitre I nous présentions un modèle analytique (Eq 1-7) permettant de calculer les différentes contributions au renforcement du matériau. Le modèle a été adapté à notre étude (Tableau 4-9), on constate alors que la contribution prédominante  $\Delta\sigma_s$  est le carbone en solution solide (55 %) et non l'effet des renforts eux-mêmes  $\Delta\sigma_{TiB}$  (19.5 %) ou du moins indirectement puisque nous avons vu qu'ils étaient à l'origine de l'affinement microstructural qui lui contribue  $\Delta\sigma_{HP}$  à 25.5 % au renforcement global.

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$\sigma_{0.2m}$ (MPa)	950	$\nu$	0.27
$E_m$ (GPa)	116	$l/d$	6
K	326	$W_0$	0.27
$\eta$	0.06	$\lambda_\alpha$	11

**Tableau 4-9 : Paramètres utilisés dans le modèle**

1.5 % massique de B <sub>4</sub> C		
Contribution	Valeur (MPa)	Proportion de $\Delta\sigma$ (%)
$\Delta\sigma_{HP}$	60	25.5
$\Delta\sigma_S$	130	55
$\Delta\sigma_{TiC}$	0	0
$\Delta\sigma_{TiB}$	46	19.5

Tableau 4-10 : Calcul des différentes contributions au renforcement

#### 4.4 Caractérisation du comportement mécanique sous choc-laser

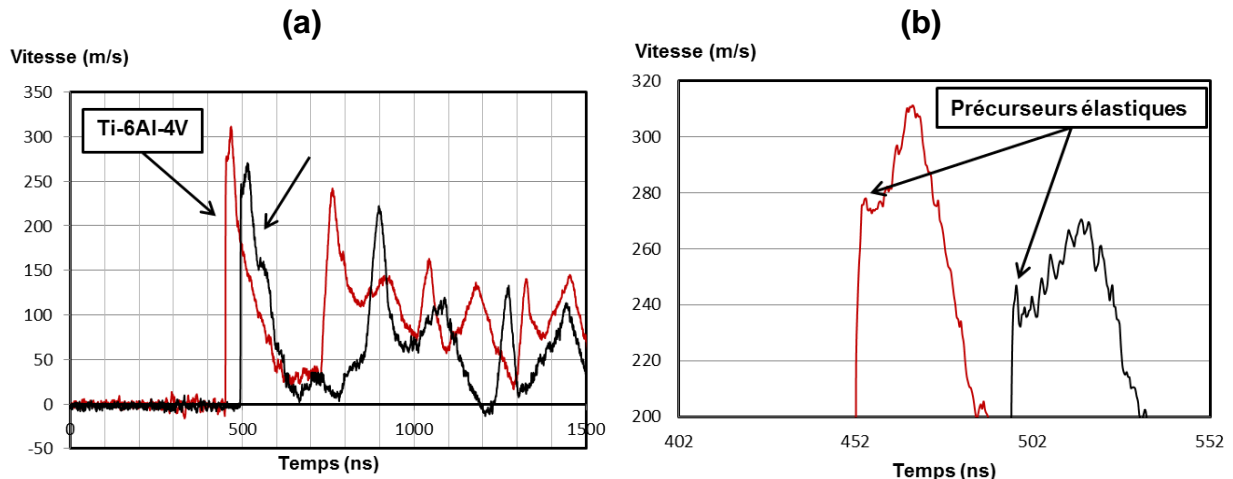
L'objectif des essais présentés ci-dessous était de caractériser les limites d'élasticité à grande vitesse de déformation (sous choc laser) des matériaux élaborés par FDPL.

Les essais sont réalisés sur des cibles minces (0.8 à 1.2 mm) prélevées sur les murs fabriqués. Ces cibles sont sollicitées en face avant par l'impact laser (généré par un laser Nd : Yag impulsif en régime ns) et sondées en face arrière par un laser argon. Le décalage en longueur d'onde  $\Delta\lambda$  provoqué par l'accélération de la cible (effet Doppler) est alors utilisé pour remonter au profil de vitesse de surface libre en fonction du temps. Les profils de vitesse présentent une succession de pics qui sont caractéristiques des réflexions successives des ondes de choc sur les surfaces libres. Sur les profils mesurés (Figure 4-52) on peut également identifier une inflexion dans le premier pic de vitesse, qui correspond à un précurseur élastique. A partir de la valeur  $U_H$  de ce précurseur (en m/s), on calcule la limite d'élasticité sous choc plan  $P_H$  aussi appelée limite d'Hugoniot (Eq 4-10) (Peyre & al., 1998).

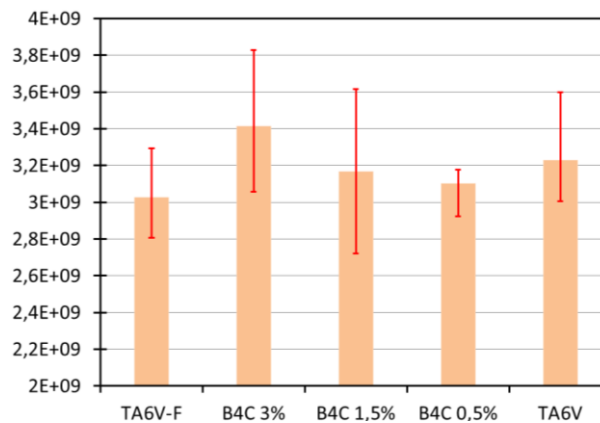
$$P_H = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot C_{el} \cdot U_H \quad \text{Eq 4-10}$$

Avec :  $\rho$  = densité du solide,  $C_{el}$  = célérité des ondes élastiques ( $\approx 4500$  m/s),  $U_H$  = vitesse de surface libre du précurseur élastique

Les résultats mettent en évidence des niveaux de  $P_H$  de l'ordre de 3 GPa (Figure 4-53), soit environ trois fois les valeurs des limites d'élasticité statiques. Ce facteur 3 provient à la fois du caractère plan de la déformation et de son caractère dynamique ( $10^6$  s<sup>-1</sup>). L'ajout de B<sub>4</sub>C entraîne une augmentation modérée de la limite d'élasticité (3.4 GPa avec 3 % B<sub>4</sub>C), l'effet le plus marquant étant principalement observé entre le Ti-6Al-4V forgé (3.0 GPa) et celui fabriqué par FDPL (3.25 GPa).



**Figure 4-52 : (a) Exemples de profils de vitesse de surface libre (épaisseur de Ti-6Al-4V = 0.9 mm, épaisseur de CMTi = 1.1 mm), (b) Zoom sur les précurseurs élastiques**



**Figure 4-53 : Histogramme de variation de la limite d'élasticité sous choc  $P_H$  (GPa) en fonction de % B<sub>4</sub>C**

## 5 ELABORATION D'UN GRADIENT DE MATERIAUX

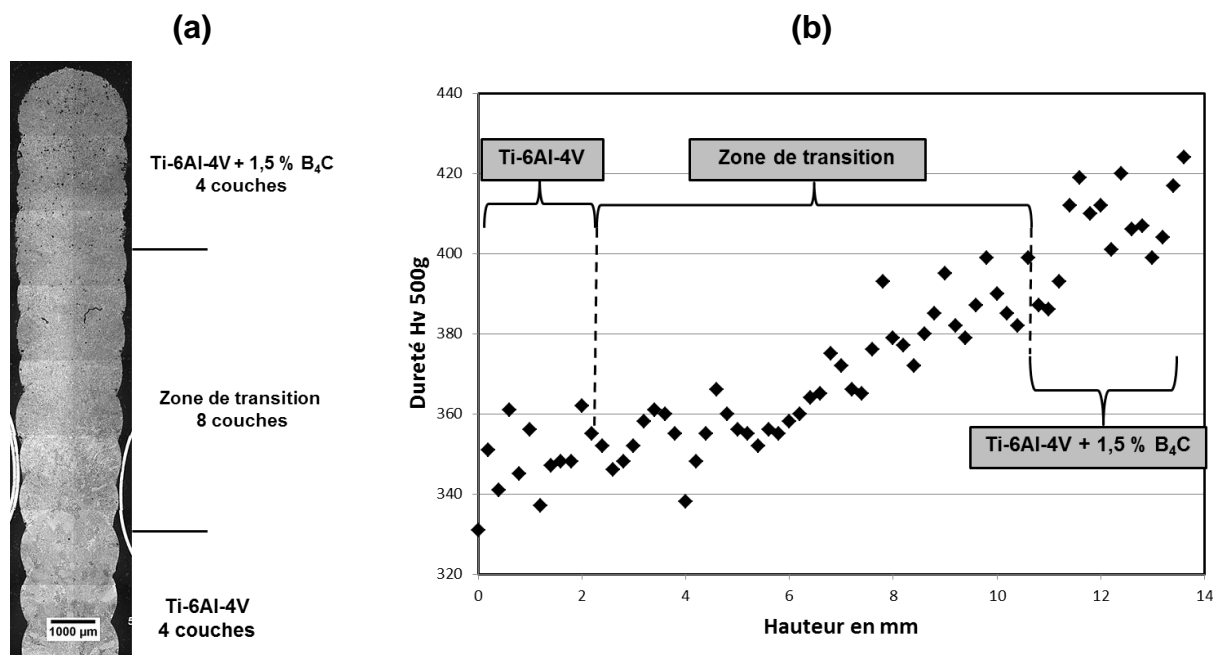
Un des avantages du procédé est la possibilité de réaliser des pièces en multi-matériaux. Dans le cas d'un composite, il peut être intéressant de ne renforcer que localement les pièces fabriquées, en réalisant des gradients de matériaux. Nous avons donc décidé de vérifier la faisabilité d'un tel matériau à gradient, en programmant via le pilotage simultané de deux distributeurs de poudre, une transition progressive depuis un alliage Ti-6Al-4V non renforcé vers un matériau renforcé par 1.5 % de B<sub>4</sub>C.

La microstructure obtenue reste équiaxe tout le long du mur (Figure 4-54 (a)), mais est significativement affinée dès l'ajout de B<sub>4</sub>C, en accord avec les résultats déjà présentés sur des murs de composition homogène.

Une filiation de micro-dureté (Figure 4-54 (b)) permet de mettre en évidence une évolution relativement linéaire en fonction du taux de renfort (+ 20 %).



Au final, la seule difficulté rencontrée dans cet essai a été le contrôle du débit massique de poudre dans la partie renforcée, qui explique une certaine hétérogénéité du taux de renforts TiB.



**Figure 4-54 : Coupe transverse et filiation de dureté sur un gradient de matériau Ti-6Al-4V => Ti-6Al-4V + 1,5 % B<sub>4</sub>C (P400V200)**

## 6 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la mise en œuvre de composite Ti-6Al-4V / TiB + TiC par FDPL avec une contribution, à la fois au niveau de l'optimisation du procédé par de l'instrumentation et de la simulation et à travers l'étude détaillée des microstructures obtenus et les propriétés mécaniques qui en résulte.

Parmi les résultats importants qui ont pu être obtenus, on peut citer :

- l'élaboration de composite relativement homogènes notamment dans la distribution des renforts,
- la proposition d'un mécanisme réactionnel pour la formation des microstructures
- la mise en évidence de la présence du carbone en solution solide dans la matrice de titane à des niveaux supposés être supérieurs à ceux prédit par le diagramme d'équilibre, qui peut être considéré comme un critère déterminant dans la formation des microstructures,
- l'élaboration de composites plus résistants à chaud que la matrice Ti-6Al-4V
- la possibilité de réaliser un gradient de matériau.

Les problèmes de quantification du bore et du carbone, et les difficultés d'identification du Ti – β et du TiC par DRX ont cependant limité l'étude métallurgique.

## CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été consacrée à la mise en œuvre de composites à matrice titane par le procédé de fabrication directe par fusion laser de poudre projetée (FDPL), qui est un procédé plus flexible que le procédé de fonderie car il permet d'éviter la fabrication d'un moule et qu'il est également censé limiter les opérations de mise aux cotes par usinage en permettant d'obtenir des pièces proches des géométries finales ("near net shape"). Ce procédé est déjà envisagé pour le rechargement et la réparation des aubages en titane dans le secteur aéronautique. Par ailleurs, les composites à matrice métallique et en particuliers les composites à matrice titane (CMTi), présentent généralement des propriétés mécaniques attractives par exemple à haute température ou dans des régimes d'abrasion. La fabrication additive directe de CMTi est donc à priori un véritable enjeu technologique et industriel pour les avions du futur.

En partant de ce postulat, les objectifs de la thèse ont été définis comme suit :

- choisir des types de renforts céramiques particuliers compatibles avec le procédé de FDPL et susceptible de générer des microstructures favorables et le plus isotrope possible
- optimiser la mise en œuvre du procédé en s'aidant d'une instrumentation adaptée (vidéos rapides, mesures de température, contrôle des jets de poudre...),
- caractériser les microstructures obtenues, relier ces microstructures aux paramètres du procédé et enfin comprendre leurs mécanismes de formation,
- caractériser le comportement mécanique des matériaux élaborés.

Pour répondre à ces objectifs nous avons choisi de travailler sur des géométries simples en l'occurrence des murs de 60 à 100 mm de long en partant d'un substrat sous forme de plaquette en Ti-6Al-4V de 2 mm de large. Nous nous sommes donc plutôt placés dans une configuration dite de rechargement même si les travaux effectués sont facilement transposables à la fabrication 3D.

La première étape de cette étude a consisté à réaliser un état de l'art (chapitre I) concernant dans un premier temps les procédés de fabrication additive et dans un second temps les composite à matrice titane. Cette dernière partie a concerné à la fois les différents types de renfort possible (nature et morphologie) et les différents procédés de mise en œuvre. Il est apparu alors que les deux éléments à privilégier étaient le bore et le carbone en raison de la bonne compatibilité chimique entre les renforts formés au contact du titane (TiC et TiB) et la matrice environnante. Cette bibliographie nous a permis de retenir différents types de poudre permettant d'obtenir par réaction in-situ avec le titane des renforts particuliers TiC et / ou TiB.

Le chapitre II est séparé en deux volets: (1) une présentation des techniques expérimentales utilisées pour la fabrication des composites et leur fabrication et (2) une étude expérimentale des différentes poudres utilisées (Ti-6Al-4V, B<sub>4</sub>C, TiC et ZrB<sub>2</sub>) et des jets de poudre résultant des différents mélanges hétérogènes. La maîtrise du jet de poudre pour le procédé de FDPL est un paramètre essentiel permettant d'assurer la stabilité et l'efficacité de la fabrication.

L'utilisation de mélanges de poudre différentes en terme de composition et de morphologie c'est avérée problématique dans le cas des particules de renfort les plus fines ( $< 10 \mu\text{m}$ ) qui contribuent à déstabiliser le jet de poudre. Finalement des conditions de mélange de poudre acceptables permettant d'avoir des conditions de fabrication stables ont pu être définies.

Le premier véritable chapitre expérimental (Chapitre III) est consacré à la fabrication directe de composites Ti-6Al-4V / TiC. Dans la continuité des études réalisées précédemment au sein du laboratoire ayant montré la difficulté d'obtenir des microstructures fines et homogènes à partir de particules TiC de grandes dimensions ( $> 50 \mu\text{m}$ ), nous avons mis en œuvre des mélanges de poudre composés de 10 % massique de particules TiC plus fines ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Par ce moyen, nous avons obtenu des distributions homogènes (Figure C-1) de renforts TiC de petite taille ( $0.5\text{-}2 \mu\text{m}$ ) formés par dissolution – réaction avec le titane liquide. Cependant l'utilisation de tels mélanges de poudre n'a pas permis de construire des murs de façon régulière avec des rendements acceptables. Pour cette raison, l'étude a été réorientée sur des mélanges de poudre Ti-6Al-4V /  $\text{B}_4\text{C}$  plus facilement projetables.

Les principaux résultats expérimentaux de l'étude sont résumés dans le chapitre IV sur l'élaboration de composite Ti-6Al-4V / (TiB + TiC). En considérant quatre conditions d'élaborations différentes ( $P = 400$  ou  $600 \text{ W}$  et  $V = 0.2$  ou  $0.4 \text{ m/min}$ ) et trois taux de renfort ( $0.5$ ,  $1.5$ , et  $3 \%$  massique de  $\text{B}_4\text{C}$ ) nous avons fabriqué une grande quantité de murs CMTi sur lesquels ont été réalisés différentes analyses : morphologiques, microstructurales et mécaniques. Dans chaque cas les résultats ont été comparés avec ceux du titane non renforcé. Morphologiquement (largeur et hauteur par couche) les murs CMTi ne présentent pas de différences avec les murs en Ti-6Al-4V, ce qui traduit une influence limitée de l'ajout de  $\text{B}_4\text{C}$  sur les propriétés des zones fondues. Dans tous les cas, les microstructures sont composées de renforts TiB en fines aiguilles distribuées dans une matrice de Ti-6Al-4V  $\alpha + \beta$  en lattes  $\alpha$  parallèles contrairement à une microstructure en vannerie sur le Ti-6Al-4V non renforcé. Deux populations de TiB ont été identifiées : des aiguilles courtes ( $2\text{--}3 \mu\text{m}$ ) en chapelet décorant les anciens joints de grain beta (formées au niveau de l'eutectique Ti - B) et de plus rares aiguilles TiB primaires de plus grande taille localisées aléatoirement dans la microstructure. Par contre quel que soit le pourcentage de  $\text{B}_4\text{C}$  utilisé, les renforts TiC sont très peu présents. Ils apparaissent généralement sous forme globulaire ( $< 1 \mu\text{m}$ ) à proximité des TiB. L'un des effets les plus prononcés de la présence des renforts TiB est la réduction de la taille des anciens grains beta ( $250 \mu\text{m}$  sur le Ti-6Al-4V brut de fabrication additive et ...). Un chemin de solidification a été proposé pour expliquer la localisation des TiB et l'effet de réduction de taille de grain. Des phénomènes de micro-ségrégation du bore vers les joints de grains beta et la précipitation eutectique de TiB qui en résulte sont les principales raisons invoquées. L'absence de TiC dans la structure et l'évolution importante des paramètres de maille du titane  $\alpha$  avec l'apport de  $\text{B}_4\text{C}$  pourrait être expliquées par une solubilisation importante du carbone ( $\approx 0.5 \%$  massique), supérieure à celle prédite par le diagramme d'équilibre ( $0.128 \%$  massique) et lié à la cinétique rapide de solidification.

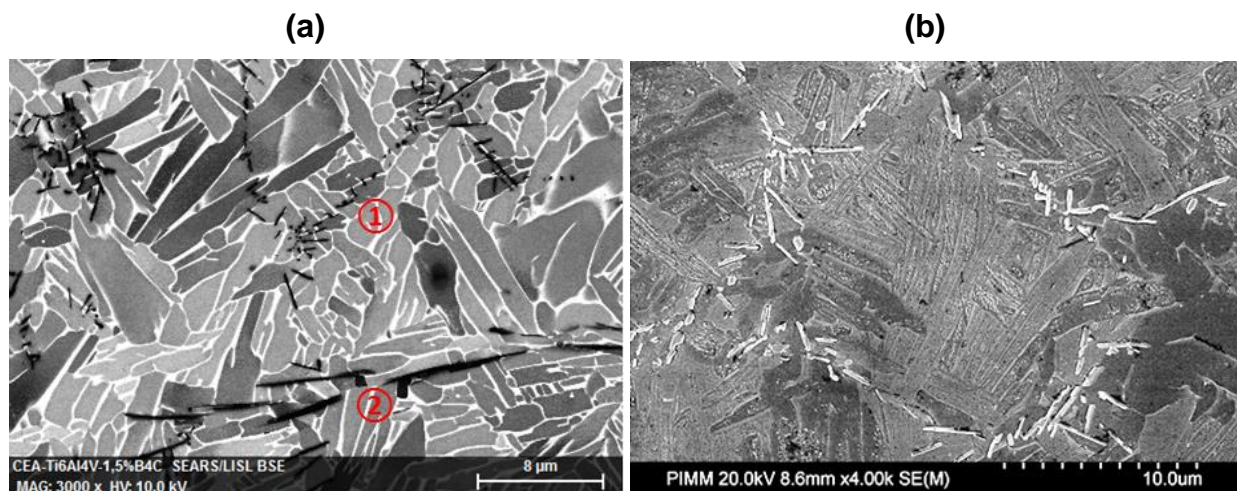
Le comportement mécanique des composites a été évalué par microdureté, essais de traction statique à température ambiante et à chaud ( $500^\circ\text{C}$ ), mesures ultrasonores des

## Conclusion générale

modules d'Young et comportement sous choc laser. La présence de fractions volumiques de TiB comprise entre 2 % et 12 % (pour 0.5 % à 3 % massique B<sub>4</sub>C) permet d'augmenter les valeurs de dureté de l'ordre de 80 HV et les valeurs de module d'Young d'environ 10 GPa sur toute la gamme de température étudiée.

Une caractérisation originale du comportement sous choc laser ( $d\varepsilon/dt \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) a été effectuée sur les matériaux élaborés (renforcé et non renforcé). Des augmentations de limite d'élasticité à très grandes vitesses de déformation ont ainsi été mises en évidence sur les matériaux renforcés.

Les essais de traction réalisés à température ambiante traduisent une absence de ductilité des composites fabriqués et des contraintes à rupture inférieures à celles du Ti-6Al-4V. A 500 °C, la résistance mécanique du composite (1.5 % B<sub>4</sub>C) est plus élevée (+ 150 MPa) que celle du matériau non renforcé au détriment de l'allongement à rupture. Ce résultat confirme l'intérêt des composites Ti-6Al-4V / (TiB + TiC) à haute température et devrait être confirmé dans une seconde étape sur des éprouvettes renforcées par un taux de B<sub>4</sub>C inférieur (0.5 %).



**Figure C-1 : (a) Microstructure d'un composite Ti-6Al-4V + 1.5 % B<sub>4</sub>C : ① aiguilles courtes en chapelet, ② aiguilles longues, (b) Renforts TiB décorant un ancien grain β**

Pour conclure le matériau composite élaboré par FDPL répond donc aux objectifs initiaux pour ce qui concerne les propriétés mécaniques à haute température malgré un certain nombre de limitations. Tout d'abord les microstructures obtenues présentent différents degrés d'hétérogénéité et en particulier une modification de la taille des anciens grains beta et de la concentration en renfort au niveau des intercouches. Cette hétérogénéité, qui pourrait être gommée par l'utilisation de traitements thermiques à plus haute température ( $T > T_{\text{Transus } \beta}$ ) n'a cependant pas d'effet sur le niveau local de dureté, qui reste constant pour un taux de B<sub>4</sub>C donné. Le rôle du carbone en solution solide dans la matrice Ti -  $\alpha$  semble par contre prépondérant. Les cinétiques de refroidissement rapides mises en œuvre en FDPL

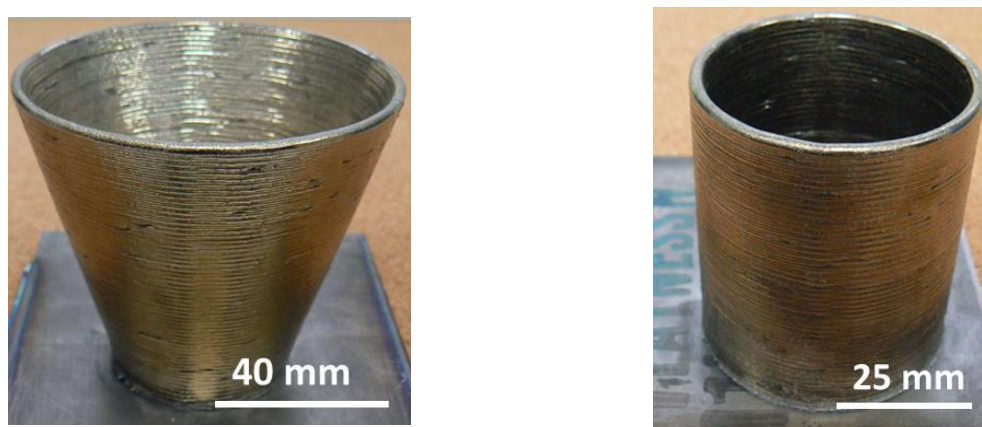
## Conclusion générale

---

sont supposées être à l'origine d'une solution solide hors équilibre, fortement enrichie en carbone ( $\approx 0.5 \text{ \% C}$ ). Ce carbone en solution contribuerait de manière prédominante au renforcement du matériau ce qui expliquerait l'absence de ductilité à froid et l'absence de variation de dureté avec les surconcentrations locales en TiB. Des essais mécaniques sur des éprouvettes contenant moins de carbone en solution ( $0.5 \text{ \% B}_4\text{C}$ ) permettraient de confirmer la prédominance du carbone dans les contributions au renforcement.

Une voie d'amélioration du matériau serait de réaliser un matériau sans carbone. L'utilisation du  $\text{TiB}_2$  serait alors une solution attractive. Qui, bien qu'envisagée initialement, n'a pas pu être testée, faute de particules  $\text{TiB}_2$  projetables (trop fines). Une autre configuration, sous forme d'un mélange de poudre Ti-6Al-4V /  $\text{ZrB}_2$  a été testée au cours de l'étude (Annexe 2).

Enfin pour que ces matériaux composites élaborés par FDPL soient attractifs industriellement, il était impératif de démontrer la possibilité de fabriquer des pièces présentant des géométries plus complexes. Les différentes pièces fabriquées (Figure C-2) illustrent bien le degré de maturité du couple matériau / procédé étudié.



**Figure C-2 : Pièces complexes en CMTi réalisées par FDPL**

Parmi les perspectives résultant de cette étude, la mise en œuvre de traitements thermiques d'homogénéisation à haute température ( $T > T_{\text{Transus } \beta}$ ) permettant de faire diffuser et précipiter le carbone hors de la solution solide serait une voie d'amélioration possible. L'utilisation de plus faibles concentrations de  $\text{B}_4\text{C}$  ( $< 0.5 \text{ \%}$ ) pourrait apporter un complément intéressant aux résultats déjà obtenus, en assurant un compromis entre résistance et allongement à rupture. Les conditions de mise en œuvre du procédé étant fortement contraintes par la granulométrie des poudres utilisées, de nouvelles études autour de la préparation des mélanges de poudre (par exemple, broyage planétaire Ti-6Al-4V /  $\text{TiB}_2$  ou spray-drying) seraient opportunes. Enfin, la formation in-situ des renforts TiB ou TiC et la vaporisation sélective de l'aluminium entraînant une modification de la composition chimique de la matrice, l'utilisation de poudres compensées chimiquement permettraient de retrouver la composition chimique initiale de la matrice Ti-6Al-4V entourant les renforts.

## Bibliographie

- 3Dnatives. (2015). Récupéré sur <http://www.3dnatives.com/>.
- Abed, S. (2015). Récupéré sur <http://www.poly-shape.com/>.
- Aeby-Gautier, E. (2004). Cours "Les alliages de titane". LSG2M CNRS UMR 7584 - Ecole des Mines de Nancy.
- AFNOR. (2002). *Précis de Métallurgie*. Nathan.
- Alcisto, & al. (2011). Tensile Properties and microstructures of laser-formed TA6V. *Journal of materials engineering and performance*, 20, 203-212.
- ASTM. (1997). Standard test method for flow rate metal powders. B213-97. American Society for Testing and Materials.
- ASTM. (1999). Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders using the Hall flowmeter funnell . B212-99. American Society for Testing and Materials.
- Aubert & Duval. (2010). Alliage titane : TA6V.
- Banerjee, R., & al. (2004). Comparaison of microstructural evolution in laser deposited and arc meltes in-situ Ti-TiB composites. *Materials science and engineering*, 404, 2143-2152.
- Banerjee, R., & al. (2005). Nanoscale TiB precipitates in laser deposited Ti-matrix composites. *Scripta Materialia*, 53, 1433-1437.
- Boidin, X. (2005). Thèse : "Contribution à l'étude expérimentale et numérique à l'échelle de la microstructure de l'écaillage d'un alliage de titane". Université Paul Verlaine de Metz - LPMM.
- Bolis, C. (2004). Thèse : "Etude numérique et expérimentale de la séparation par choc brefs d'interface de revêtement multi-couches. Application au test d'adhérence par chocs laser". Université de Poitiers.
- Brisset, F. (2008). *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP sciences.
- Cayron, C., & al. (2007). ARPGE : a computer program to automatically reconstruct the parent grains from EBSD data. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 1183-1188.
- Chen, N. S., & al. (2011). Effect of laser sintering on Ti-ZrB<sub>2</sub> Mixture. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 3282-3285.
- Chen, Y., & al. (2008). WC/TA6V grades metal matrix composites layer produced by laser melt injection. *Surface and coating technology*, 202, 4780-4787.
- Combres, Y. (1999). *Propriétés du titane et des ses alliages* (Vol. m557). Techniques de l'ingénieur.

- Courapied, D., & al. (2015). Laser-delayed double shock-wave generation in water-confinement regime. *Journal of Laser Application*(27), S29101.
- Cui, Z. D., & al. (2005). Microstructure and wear performance of gradient Ti/TiN metal matrix composite coating synthesized using a gas nitriding technology. *Surface & coating technology*, 190, 309-313.
- Damianidou, Y. (2013). *Direct Laser Metal Deposition of Titanium Matrix Composites and analysis of microstructure and mechanical properties*. Stage de fin d'étude, National Technical University of Athens.
- Dartigues, F. (2004). *Thèse : " La précipitation à la solidification du monoborure de titane dans l'alliage de titane (Ti-6Al-4V) peut-elle modifier sa microstructure et son comportement mécanique?"*. Université Bordeaux 1 : Ecole doctorale des sciences chimiques.
- Dermarkar, S. (1990). *Matériaux composites à matrice métallique* (Vol. m250). Technique de l'ingénieur.
- Du, Z., & al. (2014). Effects of trace TiB and TiC on microstructure and tensile properties of beta titanium alloy. *Materials Science & Engineering*(A 596), 71 - 79.
- Fabbro, R., & al. (1998). Physics and applications of laser Applications. *Journale of laser Applications*, 10, 265-279.
- Fizanne-Michel, C. (2014). *Thèse : "Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme"*. INSA Rennes.
- Frisk. (2003). A revised thermodynamic description of the Ti-C system. *Computer coupling of phase diagrams and thermochemistry*, 27, 367-373.
- Fukushima, A., & al. (2000). Effect of interfacial properties on tensile strength in SiC/Ti-15-3 composites. *Materials Science and Engineering* , A276, 243-249.
- Gelas, B. (1983). *Traitements thermiques du Titane* (Vol. m1335). Techniques de l'ingénieur.
- Geng, K., & al. (2003). In situ preparation of titanium matrix composites reinforced by TiB and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials letters*, 57, 4054-4057.
- Geng, K., & al. (2004). In situ preparation of titanium matrix composites reinforced with TiB whiskers and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials research bulletin*, 39, 873-879.
- Gharbi, M. (2013). *Thèse : "Etats de surface de pièces métalliques obtenues en Fabrication Directe par Projection Laser (FDPL) : compréhension physique et voies d'amélioration"*.
- Gorsse, S., & al. (2003). Mechanical properties of Ti6Al4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements. *Acta Materialia*, 51, 2427-2442.

- Huang, L., & al. (2013). Effects of volume fraction on the microstructure and tensile properties of in situ TiBw/Ti6Al4V composites with novel network microstructure. *Materials and Design*, 45, 532-538.
- Ji, V. (2003). HDR : "Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes". Université des Sciences et Technologies de Lille.
- Joshi, V. A. (2006). *Titanium Alloys : An atlas of structures and Fracture Features*. Taylor & Francis.
- Kelly, A., & Zweben, C. (2000). *Comprehensive Composite Materials - Metal Matrix Composites* (Vol. 3). Elsevier.
- Kloosterman, A. B., & al. (1998). Electron microscopy of reaction layers between SiC and TA6V after laser Embedding. *Acta Materialia*, 46, 6205-6217.
- Kobryn, P., & al. (2003). Microstructure and texture evolution during solidification processing of Ti-6Al-4V. *Journal Of Materials Processing Technology*, 135, 330-339.
- Koo, M. Y., & al. (2012). Effect of aspect ratios of in situ formed TiB whiskers on the mechanical properties of TiBw/Ti6Al4V composites. *Scripta Materialia*, 66, 487-490.
- Kovalev, O., & al. (2011). Theoretical and experimental investigation of gas flows, powder transport and heating in coaxial laser direct metal deposition. *Journal of thermal spray technology*, 20, 465-478.
- Kumar, S. (2008). *Metal Matrix Composite : Production and characterisation of aluminium-fly ash composite using stir casting method*. Rourkela: Department of Metallurgical & Materials Institute of Technology.
- Li, J., & al. (2010). Microstructural evolution of titanium matrix composite coatings reinforced by in situ synthesized TiB and TiC by laser cladding. *International Journal of minerals, metallurgy and materials*, 17, 481.
- Li, M., & al. (2012). Effect of heat input on the microstructure of in-situ synthesized TiN-TiB/Ti based composite coating by laser cladding. *Surface & coatings technology*, 206, 4021-4026.
- Li, Y., & al. (2008). Creep rupture property of in situ synthesized (TiB+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti composite. *Materials science and engineering*, A488, 415-419.
- Liu, D., & al. (2009). Microstructure and tensile properties of laser melting deposited TiC/TA15 titanium matrix composites. *Journal of alloys and compounds*, 485, 156-162.
- Liu, W., & al. (2003). Fabrication of fonctionally graded TiC/Ti composites par laser Engineered Net Shaping. *Scripta Materialia*, 48, 1337-1342.
- Lu, J., & al. (2009). Effect of hydrogen on microstructure and hight temperature deformation of (TiB+TiC)/TA6V composite. *Materials Science and Engineering*, 500, 1-7.



- Lu, J., & al. (2009). In situ preparation of (TiB+TiC+Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti composites by powder metallurgy. *Journal of alloys and compounds*, 469, 116-122.
- Lu, J., & al. (2010). Superplasticity of coarse-grained (TiB+TiC)/Ti-6Al-4V composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 490, 118-123.
- Lu, W. J., & al. (2002). Solidification Paths and Reinforcement Morphologies in Melt-Processed (TiB+TiC)/Ti In situ Composites. *Metallurgical and materials transaction*, A33, 3055-3063.
- Lu, W., & al. (2001). Microstructure and tensile properties of in situ synthesized (TiB+TiC)/Ti6242 composites. *Journal of materials science*, 36, 3707-3714.
- Maisonneuve, J. (2006). Thèse : " Fabrication directe de TA6V et In718 par projection laser et fusion sélective par laser". Ecole des Mines de Paris - Centre des Matériaux .
- Matthew, J., & Donachie, J. (2000). *Titanium A Technical Guide*. ASM International.
- Mbaye, A. (2011). *Modes d'élaboration (laser et autres techniques) et propriétés des composites à matrice métallique Ti-TiC*. Stage Master MAGIS, ENSAM Paris.
- Mokadem, S. (2004). Thèse : " Epitaxial laser treatment of single crystal nickel-base superalloys". Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Moradi, M., & al. (2014). Microstructural characterization and failure mechanism of vacuum plasma sprayed Ti-6Al-4V/B<sub>4</sub>C composite. *Vacuum*, 107, 34-40.
- Morville, S. (2012). Thèse : "Modélisation multiphysique du procédé de Fabrication Directe par Projection Laser en vue d'améliorer l'état de surface final". Université de Bretagne Sud.
- Ni, D., & al. (2006). Effect of B<sub>4</sub>C particle size on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B<sub>4</sub>C system. *Surface & Coating Technology*, 200, 3016-3020.
- Ogden, H. R., & Jaffee, R. I. (1955). The effect of Carbon, Oxygen and Nitrogen on the Mechanical properties of titanium and titanium alloys. TML Report, 20, 1-101.
- Peyre, P. (2014). Cours "Les procédés de Fabrication Additive Directe de matériaux métalliques". Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris.
- Peyre, P., & al. (1998). Experimental study of laser-driven shock waves in stainless steels. *Journal of Applied Physics*, 84, 5985-5992.
- Peyre, P., & al. (2008). Analytical and numerical modelling of the direct metal deposition laser process. *J. Phys D : Applied Physics*, 41, 1-10.
- Qin, Y., & al. (2005). Oxidation of in-situ synthesized TiC particle-reinforced titanium matrix composites. *Materials science and engineering*, 404, 42-48.
- Racle, A. (2010). *Fabrication additive par projection laser de composites à matrice métallique Ti-TiC et microstructures associées*. Stage Master MAGIS, ENSAM Paris.

- Ravichandran, K. S., & al. (2004). TiB-Reinforced Ti Composites : Processing, Properties, Application Prospects, and research Needs. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 42-48.
- Rias, A.-L., & al. (2014). Focus sur la fusion de poudre métallique par laser et ses applications. *Traitements & Matériaux*, 431, 29.
- RMI Titanium Company. (2000). *Titanium Alloy Guide*.
- Sakly, A. (2013). Thèse : " Fabrication additive de pièces à base d'alliages métalliques complexes.". Université de Lorraine .
- Sanguinetti Ferreira, R. A., & al. (2006). Titanium matrix composites processed by continuous binder- powder coating : An alternative fabrication route. *Composites : Part A*, 37, 1831-1836.
- Santomaso, A., & al. (2003). powder flowability and density ratios : the impact of granules packing. *Chemical Engineering Science*, 2857-2874.
- Savalani, M. M., & al. (2012). In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding. *Applied Surface Science*, 528, 3173-3177.
- Selamat, M. S., & al. (2003). XRD and XPS studies on surface MMC layer of SiC reinforced Ti-6Al-4V alloy. *Journal of materials processing technology*, 142, 725-737.
- Sun, S., & al. (2012). The influences of trace TiB and TiC on microstructure refinement and mechanical properties of in situ synthesized Ti matrix composite. *Composites*, 43, 3334-3337.
- Tjong, S., & al. (2008). Processing-structure-property aspects of particulate and whisker reinforced titanium matrix composite. *Composites Science and technology*, 68, 583-600.
- Vanderesse, N. (2008). Thèse : " Morphologie et déformation à chaud de microstructures lamellaires dans les alliages de zirconium et de titane.". Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Villar, N., & Masounave, J. (1996). *Elaboration des composites à particules* (Vol. M2448). Techniques de l'ingénieur.
- Vreeling, J. A., & al. (2002). TA6V strengthened by laser melt injection of WC particles. *Acta Materialia*, 50, 4913-4924.
- Wang, F., & al. (2007). Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed. *Materials Science and Engineering*, 461-466.
- Wang, F., & al. (2008). Direct laser fabrication of TA6V/TiB. *Journal of materials processing technology*, 195, 321-326.

- Wang, J., & al. (2015). Microstructure and mechanical properties of investment casted titanium matrix composites with B<sub>4</sub>C additions. *Materials Science and Engineering*, A628, 366 - 373.
- Wang, L., & al. (2010). Microstructure and superelasticity of in situ synthesized (TiB+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti alloy composites with different mass fraction of LaB<sub>6</sub>. *Materials Science and engineering*, A527, 1058-1062.
- Wang, M., & al. (2006). Effect of volume fraction of reinforcement on room temperature tensile property of in situ (TiB+TiC)/Ti matrix composites. *Materials and Design*, 494 - 498.
- Wang, X., & al. (2007). Effect of carbon content on microstructure and property of TiC/TA6V composites. *Transaction of nonferrous metals society of China*, 17, 546-550.
- Wenfeng, D., & al. (2014). Grinding behavior and surface appearance of (TiC+TiB)/Ti-6Al-4V titanium matrix composites. *Chinese Journal of Aeronautics*, 27, 1334-1342.
- Wohlers, T., & al. (2014). *Wohlers Report*. Associates, Wohlers.
- Xiang, W., & al. (2012). Effect of Boron addition on microstructure and mechanical properties of TiC-TA6V composites. *Materials and design*, 36, 41-46.
- Xu, D., & al. (2005). In situ technique for synthesizing multiple ceramic particulates reinforced titanium matrix composites (TiB+TiC+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Journal of alloys and compounds*, 400, 216-221.
- Yang, Y., & al. (2010). Phase constituents and mechanical properties of laser in-situ synthesized TiCN/TiN composite coating on TA6V. *Surface & coatings technology*, 205, 620-624.
- Yang, Z., & al. (2008). Microstructure and mechanical property of in situ synthesized multiple-reinforced (TiB+TiC+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti composite. *Journal of alloys and compounds*, 455, 210-214.
- Young, R. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.
- Yun, E., & al. (2005). Correlation of microstructure with high-temperature hardness of (TiC,TiN)/TA6V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation. *Surface & coatings technology*, 191, 83-89.
- Zhang, C., & al. (2012). Evolution of microstructure and tensile properties of in situ titanium matrix composites with volume fraction of (TiB + TiC) reinforcements. *Materials Science and Engineering*(A 548), 152 - 160.
- Zhang, E., & al. (2000). Microstructure of XD Ti-6Al/TiC composites. *Journal of materials science*, 35, 5989-5994.
- Zhang, X., & al. (1999). In situ technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites. *Scripta Materialia*, 41, 39-46.

- Zhang, Y., & al. (2008). Characterization of laser powder deposited Ti-TiC composites and functional gradient materials. *Journal of materials processing technology*, 206, 438-444.
- Zhang, Y., & al. (2011). Characterization of (TiB+TiC)/TC4 in situ titanium matrix composites prepares by laser direct deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 211, 597-601.
- Zhu, J., & al. (2003). Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, 53-62.

## Table des illustrations

### 1 LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Principaux domaines d'application de la fabrication additive de pièces métalliques. (Wohlers & al., 2014) .....	20
Figure 1-2 : (a) Evolution par année des ventes de machine de fabrication additive métallique (b) Revenus de la FA métallique en fonction du temps en M\$. (Wohlers & al., 2014) .....	21
Figure 1-3 : Cycle de fabrication des procédés de Fabrication Additive de matériaux métalliques. (Peyre, 2014).....	22
Figure 1-4 : Procédé de fabrication directe par projection laser : (a) schéma du procédé (Mokadem, 2004), (b) procédé en cours (OPTOMECH).....	23
Figure 1-5 : Exemples d'utilisation du procédé de FDPL : (a) machine industrielle BEAM, (b) pièces avant et après ré-usinage, (c) élaboration de multi-matériaux acier-cuivre .....	24
Figure 1-6 : Principe du procédé de SLM (Sakly, 2013).....	25
Figure 1-7 : Données comparatives des six constructeurs du marché (Rias & al., 2014).....	25
Figure 1-8 : (a) Exemple de machine de SLM (XLine 1000R), (b) Présentation d'un plateau de fabrication d'une machine multi-sources (4 lasers) (Abed, 2015).....	26
Figure 1-9 : Exemples de structures complexes (Abed, 2015): (a) pièce aéronautique, (b) implant crânien.....	26
Figure 1-10 : Procédé EBM : (a) descriptif du procédé, (b) interaction faisceau-poudre. ....	27
Figure 1-11 : Exemples de pièces réalisées par EBM. (Peyre, 2014) .....	27
Figure 1-12 : Domaines d'utilisation des alliages de titane dans l'industrie (Joshi, 2006).....	30
Figure 1-13 : (a) structure phase $\alpha$ hexagonale compacte ; (b) microstructure phase $\beta$ cubique centrée (Matthew & Donachie) ; (c) Représentation des changements de phase du titane en fonction de la température (Aeby-Gautier, 2004) .....	31
Figure 1-14 : Diagramme pseudo binaire $\alpha+\beta$ (Aeby-Gautier, 2004).....	33
Figure 1-15 : Diagramme TRC du Ti-6Al-4V (Transus $\beta=980^{\circ}\text{C}$ ) .....	34
Figure 1-16 : Illustration schématique de la transformation de phase $\beta\rightarrow\alpha$ pour le Ti-6Al-4V.....	35
Figure 1-17 : Formation d'une microstructure de Widmanstätten $\alpha+\beta$ lors d'un refroidissement lent depuis le domaine $\beta$ .....	36
Figure 1-18 : Différentes microstructures du Ti-6Al-4V : (a) lamellaire, (b) équiaxe, (c) duplex (Aeby-Gautier, 2004) .....	37

## Table des illustrations

Figure 1-19 : Microstructures du Ti-6Al-4V après refroidissement rapide, (a) structure $\alpha'$ en aiguilles issue d'un refroidissement très rapide (b) microstructure de Widmanstätten $\alpha$ en aiguilles (1°C/s) .....	38
Figure 1-20 : Types de microstructures obtenues pour différentes vitesses de refroidissement. (Aeby-Gautier) (Maisonnette, 2006) (Fizanne-Michel, 2014) .....	38
Figure 1-21 : Comportement des alliages de titane (Combres, 1999) .....	40
Figure 1-22 : Evolution de la limite d'élasticité du Ti-6Al-4V en fonction de la température pour deux vitesses de déformation. (Boidin, 2005) .....	40
Figure 1-23 : Les trois types de renforts d'un CMM (Kelly & Zweben, 2000) .....	41
Figure 1-24 : Différentes morphologies de renforts particuliers (Kelly & Zweben, 2000) .....	43
Figure 1-25 : Influence de la taille des renforts sur le renforcement d'une matrice métallique (Kelly & Zweben, 2000) .....	44
Figure 1-26 : Courbes de traction obtenues pour un composite TiB / Ti6Al4V en fonction de la fraction volumique du renfort TiB (Huang & al, 2013) .....	45
Figure 1-27 : Propriétés mécaniques en fonction du rapport d'aspect $s$ et du taux de renforts $f$ (Kelly & Zweben, 2000) .....	45
Figure 1-28 : Mode de rupture des CMM <sub>p</sub> , (a) rupture des particules, (b) décohésion particule/matrice, (c) rupture ductile de la matrice, (d) rupture par cisaillement de la matrice. ....	46
Figure 1-29 : Diagramme de phase binaire du système Ti-B. ....	52
Figure 1-30 : (a) Répartition des aiguilles de TiB dans une matrice Ti, (b) Interconnexion des aiguilles de TiB. ....	52
Figure 1-31 : Relations d'orientation entre le TiB et Ti- $\alpha$ . (Dartigues, 2004) .....	53
Figure 1-32: Microstructure d'un composite Ti/TiC obtenu par fabrication additive .....	54
Figure 1-33 : Diagramme de phase binaire du système Ti-C (Frisk, 2003). ....	55
Figure 1-34 : Représentation de la microstructure d'un composite à renfort particulaire SiC (Kloosterman & al., 1998) .....	56
Figure 1-35 : (a) Diagramme de phase du couple Ti-Zr (b) Micrographie d'un CMTi élaboré à partir de 70% en masse de Ti et 30 % ZrB <sub>2</sub> : présence de TiO et de TiB, .....	57
Figure 1-36 : Interface entre la matrice Ti et une particule de WC. ....	58
Figure 1-37: Représentation de la microstructure des composites avec terres rares. ....	59
Figure 1-38 : (a) Variation des tailles de grain $\beta$ et des lattes $\alpha$ en fonction du taux de renfort B <sub>4</sub> C mis en œuvre ; (b) Evolution des caractéristiques mécaniques d'un composite TiB+TiC / TC18 en fonction du taux de B <sub>4</sub> C. ....	61

Figure 1-39 : (a) Effet de la fraction volumique de renforts et (b) de l'ajout de graphite sur les contraintes à rupture en traction du composite. ....	61
Figure 1-40 : (a) Morphologie d'un renfort TiC ; (b) Aiguille de TiB fragmentée .....	62
Figure 1-41 : Propriétés mécaniques en traction : (a) après fabrication et TT de mise en solution 0.5 h / 830°C et (b) après différents vieillissements thermiques .....	62
Figure 1-42 : Images MEB des modes de rupture des composites TiC+TiB / Ti: (a) fissuration des TiB ; (b) décohésion renfort TiB / matrice.....	63
Figure 1-43 : Comparaison des élongations superplastiques du Ti-6Al-4V et d'un composite (TiB+TiC) / Ti-6Al-4V ( $d\epsilon/dt = 10^{-3} s^{-1}$ ) .....	64
Figure 1-44 : Représentation de la microstructure d'un CMTi élaboré par fusion à l'arc sous vide (deux populations d'aiguilles de TiB : courtes et longues) .....	64
Figure 1-45 : (a) Contribution des différents facteurs métallurgiques au renforcement des composites à 0.5 % (TMC1) et 1 % B <sub>4</sub> C (TMC2) (calcul analytique) ; (b) Comparaison des limites d'élasticité mesurées et calculées .....	65
Figure 1-46 : Mécanisme de rupture : (a) Ti-6Al-4V et (b) CMTi .....	65
Figure 1-47 : (a) Courbe DSC du CMTi , (b) Chemin de solidification proposé (Lu & al., 2002) .....	66
Figure 1-48 : (a) Représentation des splats avec mise en évidence des pores et du B <sub>4</sub> C non fondu, (b) Comparaison des caractéristiques mécaniques du composite et du Ti-6Al-4V (Moradi & al., 2014).....	67
Figure 1-49 : Résistance d'un composite TiB <sub>w</sub> / Ti-6Al-4V en fonction du rapport d'aspect de ses renforts. (Koo & al., 2012) .....	68
Figure 1-50 : (a) Représentation : d'un agglomérat de renfort autour d'un infondu de B <sub>4</sub> C et de la répartition homogène de renfort de TiB et TiC, (b) Principales caractéristiques mécaniques en fonction de la taille des particules de B <sub>4</sub> C (Ni & al., 2006). ....	69
Figure 1-51 : (a) Microstructure montrant des aiguilles de TiB et des particules de TiC de dimension similaire, (b) Principaux résultats de l'étude mécanique (Wenfeng & al., 2014)... ..	69
Figure 1-52 : (a) Spectre DRX montrant du CMTi, (b) Microstructure obtenue (Li & al., 2010).....	70
Figure 1-53 : (a) Représentation d'un mur CMTi fabriqué par FDL, (b) Microstructure des renforts TiB et TiC dans une matrice Ti-6Al-4V (A : TiB, B : TiC) (Zhang & al., 2011).....	71
Figure 1-54 : Fabrication Directe de composites TiC / Ti6Al4V par projection laser : (a) dispositif expérimental, (b) Schéma de mise en œuvre du matériau à gradient par variation du débit massique de poudre TiC (Wang & al., 2007).....	72
Figure 1-55 : Microstructures TiC / Ti-6Al-4V le long du matériau à gradient : (a) 8 % vol TiC, (b) 15 % TiC (Wang & al., 2007).....	72

## Table des illustrations

Figure 1-56 : Composites TiB / Ti-6Al-4V obtenus par fusion laser de poudre projetée : (a) 5% TiB <sub>2</sub> , (b) 10% TiB <sub>2</sub> (Wang & al., 2008) .....	73
Figure 1-57 : Propriétés mécaniques des composites 5% TiB <sub>2</sub> par rapport à celles du Ti-6Al-4V, avant (4 et 2) et après (1 et 3) traitement de HIP : le HIP fait chuter la résistance à rupture du matériau mais améliore sa ductilité .....	73
Figure 2-1 : (a) Fonctionnement d'une buse coaxiale ; (b) Distributeur de poudre. ....	77
Figure 2-2 : Tête de FDPL complète.....	78
Figure 2-3 : Positionnement des thermocouples : (a) au recto du mur, (b) au verso du mur .	79
Figure 2-4 : Microscope électronique à balayage HITACHI 4800 II.....	83
Figure 2-5 : Principe de la loi de Bragg.....	83
Figure 2-6 : Diffractomètre utilisé pour les analyses par DRX. (Ji, 2003) .....	84
Figure 2-7 : Formation des diagrammes de Kikuchi (Brisset, 2008).....	85
Figure 2-8 : Montage expérimental de mesure de modules d'Young par méthode ultrasonore (Source Institut P').....	87
Figure 2-9 : Géométrie des éprouvettes utilisées durant l'étude. ....	88
Figure 2-10 : Schéma de principe du choc laser et du montage VISAR (Courapied & al., 2015).....	89
Figure 2-11 : Poudre sphérique de Ti-6Al-4V .....	91
Figure 2-12 : Histogramme de taille de la poudre Ti-6Al-4V 25-45 µm (D <sub>50</sub> = 35 µm) .....	91
Figure 2-13 : Histogramme de taille de la poudre Ti-6Al-4V 45-75 µm (D <sub>50</sub> = 60 µm) .....	91
Figure 2-14 : (a) Poudre anguleuse de B <sub>4</sub> C obtenue par broyage mécanique, (b) Histogramme de taille de poudre de B <sub>4</sub> C (D <sub>50</sub> = 25 µm).....	93
Figure 2-15 : (a) Poudre TiC fine, (b) histogramme de taille correspondant (D <sub>50</sub> = 3 µm), (c) Poudre TiC grossière, (d) histogramme de taille correspondant (D <sub>50</sub> = 90 µm). ....	93
Figure 2-16 : (a) Image MEB de la poudre ZrB <sub>2</sub> fine, (b) histogramme de taille correspondant (D <sub>50</sub> = 6 µm), (c) Image de la poudre ZrB <sub>2</sub> grossière, (d) histogramme de taille correspondant (D <sub>50</sub> = 60 µm),.....	94
Figure 2-17 : Illustration du principe de mélange Ti-6Al-4V + B <sub>4</sub> C .....	95
Figure 2-18 : Mélange de poudre Ti-6Al-4V + 1,5 % en masse de B <sub>4</sub> C .....	95
Figure 2-19 : Mélange de poudre Ti-6Al-4V + 3 % en masse de B <sub>4</sub> C .....	95
Figure 2-20 : Mélange au Rotovap® d'un mélange TiC / Ti-6Al-4V.....	96
Figure 2-21 : Mélange par Turbula® de TiC / Ti-6Al-4V (15 % massique) .....	97



## Table des illustrations

Figure 2-22 : (a) Mélange par broyage à sec, TiC / Ti-6Al-4V (15% massique), (b) Mélange par broyage humide, TiC / Ti-6Al-4V (15% massique) .....	98
Figure 2-23 : Mélange de poudre 10 % massique $ZrB_2$ / Ti-6Al-4V pour $D_{50}$ du $ZrB_2$ = 60 $\mu m$ .....	99
Figure 2-24 : Montage du banc de coulabilité. ....	100
Figure 2-25 : Angles de talus moyens des différents mélanges de poudre étudiés. ....	101
Figure 2-26 : (a) observation d'un mélange de poudre 3%massique $B_4C$ / Ti-6Al-4V, (b) observation de poudre de Ti-6Al-4V (45-75 $\mu m$ ) .....	101
Figure 2-27 : Jet de poudre optimisé (poudre de Ti-6Al-4V) .....	102
Figure 2-28 : Influence du débit de gaz $D_g$ sur les jets de poudre Ti-6Al-4V 25-45 $\mu m$ , (a) $D_g$ = 3,5 l/min, (b) $D_g$ = 5,5 l/min, (c) $D_g$ = 10 l/min, (d) $D_g$ = 12,5 l/min. ....	103
Figure 2-29 : (a) jet de poudre dégradé pour une taille de particule de TiC inférieure à 10 $\mu m$ , (b) jet de poudre pour des particules de TiC de plus de 10 $\mu m$ . ....	105
Figure 2-30 : Comparaison par analyse d'image des jets pour des TiC < 10 $\mu m$ et des TiC > 10 $\mu m$ .....	105
Figure 2-31 : Influence du taux de $B_4C$ sur la morphologie du jet de poudre : (a) poudre Ti-6Al-4V 25-45 $\mu m$ , (b) poudre 0,5% wt $B_4C$ + Ti-6Al-4V, (c) poudre 1,5% wt $B_4C$ + Ti-6Al-4V, (d) poudre 3% wt $B_4C$ + Ti-6Al-4V. ....	106
Figure 2-32 : (a) Analyse d'image des largeurs de jets au PFP pour différentes concentrations de $B_4C$ (niveaux de gris : 0 = noir, 1 = Blanc), (b) Comparaison des jets de poudre par les trois méthodes : analytique, optique, plaque percée. ....	106
Figure 2-33 : Schéma de principe de la méthode de la plaque percée. ....	107
Figure 3-1 : Murs à 15 % TiC obtenus pour différents paramètres procédé, (a) P350V200, (b) P400V400 .....	112
Figure 3-2 : Mouvements centrifuges ( $V_p \sim 0.5$ m/s) des particules TiC dans les ZF (15 % TiC, particules 100 $\mu m$ , P400V200 (vue de face, $f = 3$ kHz) .....	112
Figure 3-3 : Microstructure obtenue par fabrication laser directe à partir d'un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 15% TiC) – P450V200, (a) TiC partiellement dissout, (b) présence de TiC dendritique et globulaire.....	112
Figure 3-4 : Microstructure obtenue par FDPL à partir d'un mélange de poudre (Ti-6Al-4V + 10 % TiC) – P450V200, $D_m=2$ g/min : (a) Microscope optique, (b) Cartographie EBSD (Mbaye, 2011) .....	113
Figure 3-5: Comparaison des profils 3D obtenus pour les matériaux (a) Ti-6Al-4V et (b) Ti-6Al-4V + 10 % TiC pour des conditions de fabrication similaire (P400V400) .....	114
Figure 3-6: Evolution des paramètres d'ondulation $W_p$ et de rugosité $R_t$ en fonction du taux de TiC (P400V200).....	114

## Table des illustrations

Figure 3-7 : Murs de 50 mm de long élaborés par FDPL (P500 V400): (a) sans re-fusion, (b) avec re-fusion laser .....	115
Figure 3-8 : Microstructures Ti-6Al-4V + 10 % TiC homogène composée de grandes dendrites TiC : (a) MEB, (b) EBSD : à gauche microstructure finale, à droite reconstruction des grains parents beta .....	115
Figure 3-9 : Effet des renforts sur la ductilité des matériaux réalisés (R = refusion).....	116
Figure 3-10 : Murs composites Ti-6Al-4V + 10 % TiC (P500V400) .....	117
Figure 3-11 : Microstructures Ti-6Al-4V + 10 % TiC (< 10 µm): (a) Microscopie optique, (b) MEB .....	117
Figure 3-12 : TiC globulaires localisés sur un ancien joint de grain $\beta$ .....	118
Figure 3-13 : Calcul des % de renforts par binarisation d'une image MO (% surfacique de pixels noirs = 4.5 %) .....	118
Figure 3-14 : Variation du paramètre de maille a en fonction du % atomique de C (Liu & al., 2003).....	119
Figure 3-15 : (a) Diagramme de phase Ti-C , (b) microstructure mixte (dendritique/globulaire) des TiC (particules TiC initiales de 50 µm) .....	120
Figure 4-1: Analyse latérale des Zones fondues par caméra CCD (100 Hz) Ti-6Al-4V + 3% B <sub>4</sub> C (massique) : (a) P400V400, (b) P600V200.....	124
Figure 4-2 : Comparaison des dimensions des zones fondues : (a) longueur de zone fondue et (b) hauteur de zone fondue en fonction des paramètres de fabrication et des % de renfort. ....	124
Figure 4-3 : Analyse des mouvements de particules en zone fondue (P400V400 – Ti-6Al-4V + 3% B <sub>4</sub> C) .....	125
Figure 4-4 : Mesures de température par thermocouples (TC1 et TC2) positionnés symétriquement de part et d'autre de la plaquette à d=3 mm +/- 0.2 mm du haut du substrat .....	126
Figure 4-5 : Effet des paramètres procédé (a) P400V400 (b) P600V200 pour le matériau Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C (milieu des murs) .....	126
Figure 4-6 : Profils de température (Comparaison Ti-6Al-4V + B <sub>4</sub> C) P400V200.....	127
Figure 4-7 : Macrographies des murs de Ti-6Al-4V + 1,5 % B <sub>4</sub> C : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400. ....	128
Figure 4-8 : Evolution des dimensions des murs en fonction de (P, V) : (a) épaisseur, (b) hauteur par couche. ....	128
Figure 4-9: Images MEB (x 35) et profils 3D des surfaces : influence du taux de renfort à paramètre procédé constant (P= 400 W, V = 200 mm/min) : (a) & (e) Ti-6Al-4V, (b) & (f) Ti-6Al-4V + 0,5 % B <sub>4</sub> C, (c) & (g) Ti-6Al-4V + 1,5 % B <sub>4</sub> C, (d) & (h) Ti-6Al-4V + 3 % B <sub>4</sub> C.....	130

## Table des illustrations

Figure 4-10 : Variation de Ra et Rt en fonction du % de B <sub>4</sub> C pour la condition P400V200..	131
Figure 4-11: Profil 3D du matériau Ti-6Al-4V + 3 % B <sub>4</sub> C pour deux paramétries différentes : (a) P600V400 (b) P600V200 .....	131
Figure 4-12 : Evolution du rendement en fonction de la taille des bains liquides- Comparaison avec le modèle analytique .....	133
Figure 4-13: Présentation du Modèle (plaquette substrat initiale de 62 mm de long et 10 mm de hauteur avec maillage tétraédrique + surface déformable selon (O-z) en bleu) .....	135
Figure 4-14: Exemple de calcul 3D (P600V200) – représentation des isothermes ( $T_{\max} = 2047^{\circ}\text{C}$ , $L_{ZF} = 4.5 \text{ mm}$ ) .....	135
Figure 4-15: Comparaison simulation / expérience (Ti-6Al-4V non renforcé, P400V200). Cycles thermiques dans le substrat: (a) à ( $x = 31 \text{ mm}$ (milieu), $z = -3 \text{ mm}$ ), (b) à ( $x = 56 \text{ mm}$ (côté), $z = -3 \text{ mm}$ ). .....	136
Figure 4-16 : Cycles thermiques $T=f(t)$ d'un point de la surface pour les différentes conditions expérimentales (P, V) .....	137
Figure 4-17: Prédiction des microstructures à partir des calculs thermiques avec $R =$ vitesse de solidification (Ti-6Al-4V non renforcé) (Kobryn & al., 2003).....	138
Figure 4-18 : Influence du % B <sub>4</sub> C sur les cycles thermiques calculés en zone fondue.....	138
Figure 4-19 : Coupes macrographiques des murs en composite Ti-6Al-4V + 0,5 % B <sub>4</sub> C pour différentes paramétries : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400. ....	140
Figure 4-20 : Particule de B <sub>4</sub> C en cours de dissolution dans la matrice de titane avec formation d'aiguilles de TiB.....	141
Figure 4-21 : Hétérogénéités de microstructure au sein des murs : ① Dendrites en haut de mur, ② Couche blanche en bord de mur, ③ Infondus, ④ Porosités.....	142
Figure 4-22 : Observations optiques de l'agencement des renforts à grossissement x500 pour des concentrations de B <sub>4</sub> C croissantes (P400V200) : (a) 0%, (b) 0.5 %, (c) 1.5 %, (d) 3 %.....	143
Figure 4-23 : Evolution des microstructures (x 100) pour le matériau Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C en fonction de la paramétrie : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400.....	144
Figure 4-24 : Variation de microstructure au niveau d'une couche. (0.5 % B <sub>4</sub> C, P600V400) .....	144
Figure 4-25 : Exemples de binarisation : (a) 1.5 % B <sub>4</sub> C, (b) 3 % B <sub>4</sub> C (P400V200).....	146
Figure 4-26 : Etude transversale du taux de renfort, les taux de renforts varient entre 8 et 12 % (Ti-6Al-4V + 3 % B <sub>4</sub> C, P400V200) .....	146
Figure 4-27 : Spectrogramme des différents matériaux réalisés (anticathode de cuivre, $\lambda = 1.54$ ) et influence des éléments O,C et N sur les paramètres de mailles .....	147

Figure 4-28 : Evolution des microstructures de Ti-6Al-4V fabriqué par FDPL en fonction des paramètres : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400 .....	149
Figure 4-29 : Evolution des microstructures de Ti-6Al-4V + 0.5 % B <sub>4</sub> C fabriqué par FDPL en fonction des paramètres : (a) P400V200, (b) P400V400, (c) P600V200, (d) P600V400 .....	150
Figure 4-30 : Evolution des microstructures fabriqué par FDPL (P600V400) en fonction du % de B <sub>4</sub> C : (a) 0 %, (b) 0.5 %, (c) 1.5 %, (d) 3 %.....	150
Figure 4-31: Image fort grossissement des renforts TiB: Mise en évidence de la forme prismatique des aiguilles de TiB. ....	151
Figure 4-32 : Présence de deux types d'aiguilles TiB : (1) courtes en chapelet, (2) longues. (P600V200, Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C) .....	152
Figure 4-33 : Présentation des deux différents types d'aiguilles : (a) courtes en chapelet, (b) longues. ....	152
Figure 4-34: Histogrammes des longueurs d'aiguilles en nombre (P400V200) .....	153
Figure 4-35: Images EBSD mettant en évidence l'évolution des tailles de grain de matrice Ti-6Al-4V en fonction des taux de renforts (P400 V400) : (a) Ti-6Al-4V, (b) 0.5 % B <sub>4</sub> C, (c) 1.5 % B <sub>4</sub> C, (d) 3 % B <sub>4</sub> C. ....	154
Figure 4-36 : Evolution des tailles des anciens grains β du Ti6Al4V en fonction du taux de renforts.....	155
Figure 4-37 : Présence d'un affinement des anciens grains beta au niveau d'une inter-couche. (Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C, P400V200) .....	155
Figure 4-38 : (a) Analyse de phase par EBSD à fort grossissement. (Ti-6Al-4V + 3 % B <sub>4</sub> C, P400V200), (b) Mesure de désorientation .....	156
Figure 4-39 : Evolution du % d'Al et de V (Ti-6Al-4V, P600V200).....	157
Figure 4-40 : Murs (100 mm x 75 mm) réalisés sur Machine OPTOMECA LENS 850R (a) P400 V200, (b) P600 V200 (Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C).....	158
Figure 4-41 : Microstructures Ti-6Al-4V+1.5 % B <sub>4</sub> C (a),(b)P600V200 et (c),(d)P400V200 .	159
Figure 4-42 : Localisation des aiguilles de TiB aux joints de grain β .....	160
Figure 4-43 : Diagramme de phase Ti / B. ....	161
Figure 4-44 : Schéma de l'enrichissement en bore au niveau des inter-couches.....	162
Figure 4-45 : Chemin de solidification.....	163
Figure 4-46 : Filiations de dureté en fonction du % de B <sub>4</sub> C à P600V200 .....	163
Figure 4-47: Influence de (P, V) sur la dureté à % B <sub>4</sub> C fixé ici 1.5 % massique de B <sub>4</sub> C .....	164
Figure 4-48 : Influence du % B <sub>4</sub> C sur les modules d'Young (entre 20°C et 600°C) à P400V200 .....	166

## Table des illustrations

Figure 4-49 : Essais de traction à 20°C, (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C .....	167
Figure 4-50 : Essais de traction à 500°C (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C .....	167
Figure 4-51 : Faciès de rupture (a) Ti-6Al-4V (20°C, P600V200), (b) Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C (20°C, P600V200), (c) Ti-6Al-4V (500°C, P400V200), (d) Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C (500°C, P600V200) .....	169
Figure 4-52 : (a) Exemples de profils de vitesse de surface libre (épaisseur de Ti-6Al-4V = 0.9 mm, épaisseur de CMTi = 1.1 mm), (b) Zoom sur les précurseurs élastiques.....	171
Figure 4-53 : Histogramme de variation de la limite d'élasticité sous choc P <sub>H</sub> (GPa) en fonction de % B <sub>4</sub> C .....	171
Figure 4-54 : Coupe transverse et filiation de dureté sur un gradient de matériau Ti-6Al-4V => Ti-6Al-4V +1.5 % B <sub>4</sub> C (P400V200) .....	172
Figure C-1 : (a) Microstructure d'un composite Ti-6Al-4V + 1.5 % B <sub>4</sub> C : ① aiguilles courtes en chapelet, ② aiguilles longues, (b) Renforts TiB décorant un ancien grain β .....	175
Figure C-2 : Pièces complexes en CMTi réalisées par FDPL .....	176
Figure A2-1 : Murs CMTi élaborés avec V=0.2m/min pour 2 puissances (400W et 600W).196	
Figure A2-2 : Microstructure d'un matériau Ti-6Al-4V + 5 % massique ZrB <sub>2</sub> .....	196
Figure A2-3 : Microstructure hypereutectique Ti-6Al-4V + 10 % massique ZrB <sub>2</sub> .....	197
Figure A2-4 : Diffusion autour d'une particule non fondue de ZrB <sub>2</sub> .....	197

## 2 LISTE DES TABLEAUX :

Tableau 1-1: Comparatif des procédés de fabrication additive directe.....	28
Tableau 1-2 : Récapitulatif des différentes phases allotropiques du titane (Matthew & Donachie, 2000).....	31
Tableau 1-3: Influence des principaux éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques (Aeby-Gautier, 2004) .....	32
Tableau 1-4 : Composition chimique de l'alliage Ti-6Al-4V (Aubert & Duval, 2010) .....	34
Tableau 1-5: Relations d'orientation entre les phases β et α. (Vanderesse, 2008) .....	35
Tableau 1-6 : Relations de désorientation entre paires de variant issus d'un même grain beta, modèle de Burgers. (Vanderesse, 2008) .....	35
Tableau 1-7 : Propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V à température ambiante pour différents états de traitement thermique (AFNOR, 2002) .....	39
Tableau 1-8 : évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température (RMI Titanium Company, 2000) .....	39

## Table des illustrations

---

Tableau 1-9 : Avantages et inconvénients des Composites à matrice métallique (Kumar, 2008).....	42
Tableau 1-10 : Propriétés des principaux renforts utilisés dans les CMTi (Ravi Chandran & al., 2004) $\alpha$ = coefficient de dilatation thermique .....	50
Tableau 1-11: Principales caractéristiques des terres rares.....	58
Tableau 2-1 : Concentration volumique théorique en renforts TiB et TiC des différents composites élaborés à base de B <sub>4</sub> C (* C en solution solide) .....	80
Tableau 2-2 : Différentes étapes de polissage.....	81
Tableau 2-3 : Composition chimique des poudres de Ti-6Al-4V fournies.....	90
Tableau 2-4 : Compositions chimiques (% massique) (a) de la poudre de B <sub>4</sub> C, (b) de la poudre de TiC, (c) de la poudre de ZrB <sub>2</sub> . .....	92
Tableau 4-1: Résultats numériques – calcul des principaux paramètres thermiques (Ti-6Al-4V) ( $G_{mil}$ = gradient au milieu du mur).....	137
Tableau 4-2 : Estimation des taux de renfort par analyse d'image.....	146
Tableau 4-3 : Composition chimique théorique des différents matériaux réalisés. (*calculé avec une solubilité augmentée du carbone dans le titane $\alpha$ ( 0.5 % ), **calculé avec la solubilité à l'équilibre thermodynamique). .....	146
Tableau 4-4 : Evolution des paramètres de maille du titane et des niveaux de contraintes résiduelles. ....	147
Tableau 4-5 : Composition chimique du Ti-6Al-4V pour différents jeux de paramètres. ....	157
Tableau 4-6 : Quantification N et O réalisée après fusion réductrice .....	158
Tableau 4-7 : Modules d'Young mesurés à température ambiante .....	165
Tableau 4-8 : Bilan des essais mécaniques.....	168
Tableau 4-9 : Paramètres utilisés dans le modèle .....	169
Tableau 4-10 : Calcul des différentes contributions au renforcement.....	170
Tableau A1-1 : Rappel des différentes propriétés du titane pur (Maisonnette, 2006) (Matthew & Donachie, 2000).....	194
Tableau A2-1 : Composition chimique des matériaux Ti-6Al-4V / ZrB <sub>2</sub> en pourcentage massique .....	196

## Annexe 1 : Propriétés du titane

	Propriétés	Valeurs
Z	Numéro atomique	22
$r_c$	Rayon de covalence	1.32 Å
$T_{eb}$	Température d'ébullition	3260 °C
$T_f$	Température de fusion	1668 °C $\pm$ 10°C
$T_\beta$	Transus $\beta$	882 °C
$\rho$	Masse volumique	4510 kg.m <sup>-3</sup>
M	Masse molaire	47.9 g.mol <sup>-1</sup>
$H_s$	Chaleur de sublimation (S -> V)	9.83 MJ / kg
$H_v$	Chaleur de vaporisation (L -> V)	8890 J.g <sup>-1</sup>
$H_f$	Chaleur latente de fusion (S -> L)	322 - 365 J.g <sup>-1</sup>
$C_{ps}$	Capacité calorifique massique (à 20°C)	518-522-528 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$C_{pl}$	Capacité calorifique massique (à $T_f$ )	700-786 J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$\alpha$	Coefficient de dilatation linéaire (à 20°C)	8.3 - 8.9 .10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup>
$\lambda$	Conductivité thermique	18 - 21.6 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$T_s$	Tension de surface du liquide (à $T_f$ )	1.65 N.m <sup>-1</sup>
$\nu$	Coefficient de Poisson	0.33 – 0.41
E	Module d'Young	116 GPa
$R_{p0.2}$	Limite d'élasticité à 0.2 % de déformation plastique	260 MPa
$R_m$	Résistance maximale à la traction	350 MPa
A	Allongement à la rupture	40 %
KIC	Ténacité	50 MPa.m <sup>1/2</sup>

**Tableau A1-1 : Rappel des différentes propriétés du titane pur (Maisonneuve, 2006)  
(Matthew & Donachie, 2000)**

## **Annexe 2 : Elaboration de composites à partir d'un mélange de poudre Ti-6Al-4V + ZrB<sub>2</sub>**

### **1 INFLUENCE DE L'ÉLÉMENT ZIRCONIUM (ZR) SUR UNE MATRICE TI-6AL-4V**

Le zirconium est un métal utilisé dans de nombreuses applications dont certaines en milieu corrosif ou à haute température. L'élément entre également dans la constitution de certains alliages métalliques dont il peut être l'élément principal. Il est utilisé pour contrôler la recristallisation durant l'utilisation à chaud de l'alliage.

Lorsque l'on ajoute du zirconium dans une matrice de Ti-6Al-4V deux phénomènes sont possibles.

- Soit il rentre en solution directement dans la matrice en alliage titane, ce qui vient changer la composition chimique de l'alliage sans toutefois entraîner un changement de phase, car il est considéré comme neutre, c'est-à-dire qu'il n'est ni  $\alpha$  gène ni  $\beta$  gène.
- Soit une petite partie du zirconium réagit avec l'oxygène contenu dans la matrice de titane et forme du dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>).

En revanche l'ajout de zirconium dans un alliage de titane permet d'augmenter la contrainte à rupture du matériau de 35 à 70 MPa pour chaque % ajouté dans la solution solide. Il vient également durcir les phases alpha et bêta et améliorer le compromis résistance ductilité de tous les alliages de titane.

### **2 MISE EN ŒUVRE DE COMPOSITES TI-6AL-4V-TiB PAR APPORT DE ZrB<sub>2</sub>**

Aucune publication n'a traité à ce jour de la fabrication additive par laser de CMTi à partir de mélanges (Ti-6Al-4V + ZrB<sub>2</sub>) et de la réaction in-situ  $\text{Ti} + \text{ZrB}_2 \rightarrow \text{Ti}(\text{Zr}) + \text{TiB}$ . Comme pour les CMTi réalisés à partir d'un mélange (Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C), nous avons utilisé deux puissances laser (400 W et 600 W), deux vitesses de fabrication (0.2 m/min et 0.4 m/min) et un débit massique constant de 2.5 g/min. Les mélanges de poudre initiaux ont été réalisés avec deux taux de ZrB<sub>2</sub>, 5 % et 10 % massique, ce qui correspond à des pourcentages massiques de bore et volumique de TiB équivalents à ceux obtenus avec 1.5 et 3 % massique de B<sub>4</sub>C (Tableau A2-1). La poudre de ZrB<sub>2</sub> présente un diamètre moyen de particule D<sub>50</sub> de 60  $\mu\text{m}$ . Des murs de 60 mm de long et 15-20 mm de hauteur ont ainsi été réalisés (Figure A2-1).

Aucune différence morphologique (largeur des murs et hauteurs des couches) n'a été constatée, à paramètres (P, V) équivalents par rapport aux murs élaborés en Ti-6Al-4V ou en Ti-6Al-4V + B<sub>4</sub>C.



Matériaux	Ti	Al	V	Zr	B	% vol TiB
Ti-6Al-4V	90	6	4			
5 % ZrB <sub>2</sub>	85.5	5.7	3.8	4	0.95	5.67
10 % ZrB <sub>2</sub>	81	5.4	3.6	8	1.91	11.45

Tableau A2-1 : Composition chimique des matériaux Ti-6Al-4V / ZrB<sub>2</sub> en pourcentage massique

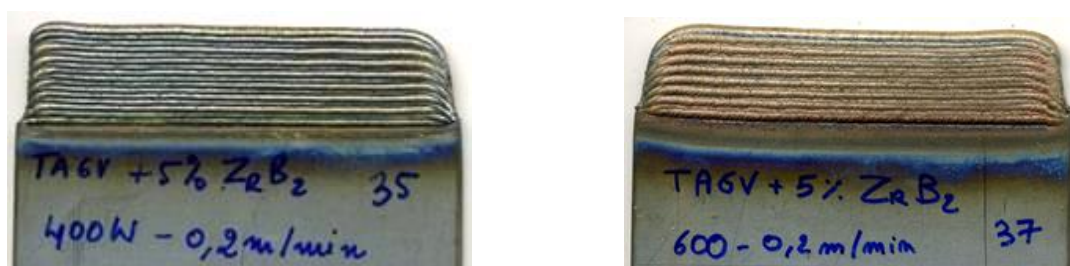


Figure A2-1: Murs CMTi élaborés avec  $V=0.2$  m/min pour 2 puissances laser (400 W et 600 W)

### 3 MICROSTRUCTURES ET PROPRIETES MECANIQUES

Pour 5 % massique ZrB<sub>2</sub>, on retrouve, comme pour les composites élaborés à partir de B<sub>4</sub>C, des réseaux de TiB en aiguilles décorant des dendrites de titane (Figure A2-2).

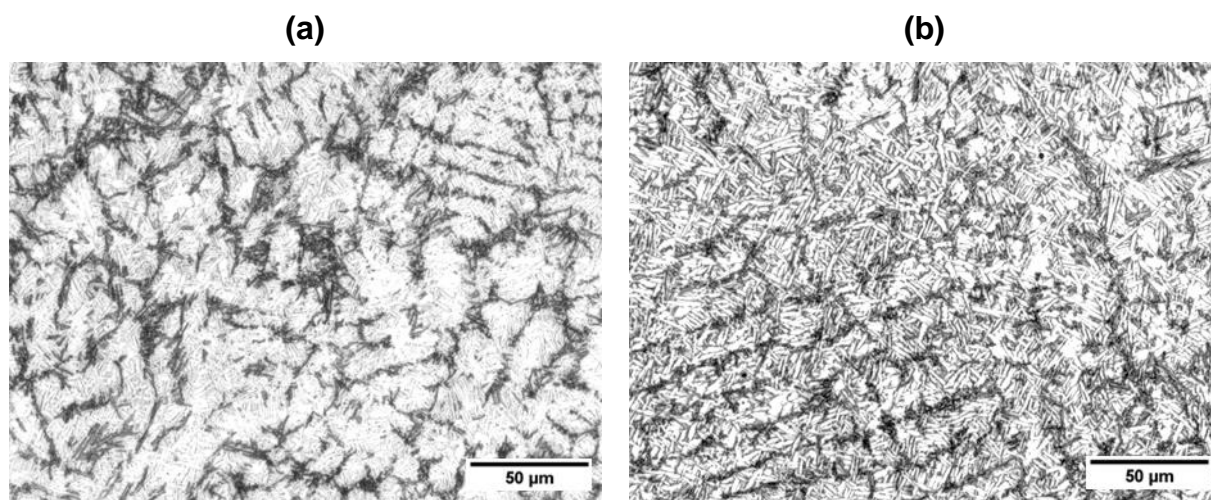
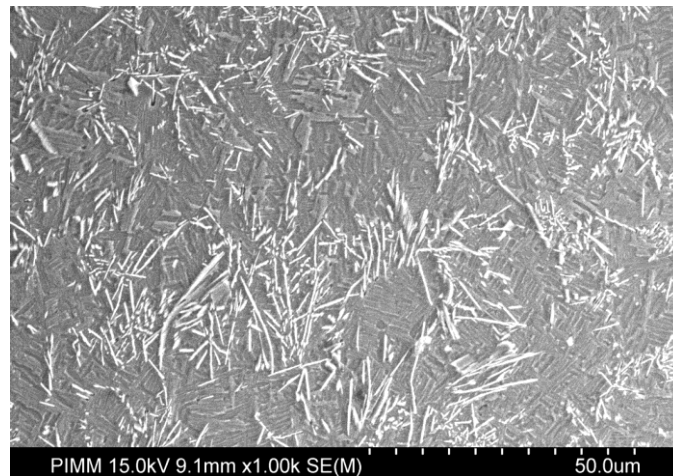


Figure A2-2 : Microstructure d'un matériau Ti-6Al-4V + 5 % massique ZrB<sub>2</sub>

Pour un taux de 10 % massique de ZrB<sub>2</sub>, on observe cette fois une différence de morphologie des aiguilles qui sont visuellement deux fois plus longues (15-25 µm) et réparties de façon plus aléatoire au sein de la microstructure (Figure A2-3).

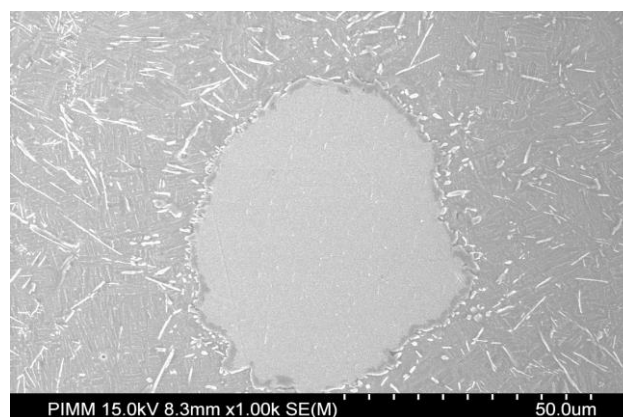


**Figure A2-3 : Microstructure hypereutectique Ti-6Al-4V + 10 % massique  $ZrB_2$**

Ces deux types différents de microstructure correspondraient aux deux modes de solidification du TiB évoqué au chapitre IV (hypoeutectique et hypereutectique). Dans le premier cas on retrouve des TiB eutectiques se formant aux anciens joints de grain  $\beta$  et dans le second cas (10 %  $ZrB_2$ ), des TiB primaires (hypereutectique) de plus grande taille se forment majoritairement et aléatoirement au sein de la microstructure. Ces deux hypothèses sont en accord avec les pourcentages massiques de Bore présents initialement (1.2 % Massique et 2.4 % massique).

On notera que les microstructures obtenues pour 10 % massique de  $ZrB_2$  sont en accord avec les microstructures hypereutectique attendues, et sont en cela différentes des microstructures obtenus pour 3 % massique  $B_4C$  alors que les taux de bore sont similaires.

Enfin, pour des taux élevés de  $ZrB_2$  (10 % massique) on obtient des pourcentages de particules infondus de  $ZrB_2$  plus importants que pour des taux moins élevés (5 % massique) (Figure A2-4).



**Figure A2-4 : Diffusion autour d'une particule non fondue de  $ZrB_2$**

## **4 CONCLUSION**

La réalisation de CMTi à partir d'un mélange de poudres (Ti-6Al-4V + ZrB<sub>2</sub>) semble être une voie d'élaboration prometteuse qui présente certains avantages par rapport au B<sub>4</sub>C parmi lesquels la formation d'aiguilles TiB à plus grand rapport d'aspect ou l'absence de carbone en insertion dans la maille Ti. Une étude plus complète, allant jusqu'à la caractérisation du comportement en traction à chaud et à froid des composites, devrait permettre de vérifier le potentiel de ces matériaux.



## FABRICATION ADDITIVE DE COMPOSITES A MATRICE TITANE PAR FUSION LASER DE POUDRE PROJETEE

### RESUME :

Les composites à matrice titane (CMTi) sont des matériaux attractifs pour des applications aéronautiques, en raison de leurs performances mécaniques à haute température et de leur faible densité. La difficulté d'usiner ce type de matériaux rend les procédés de fabrication additive intéressants pour la fabrication de pièces complexes en trois dimensions. Cette étude porte sur l'élaboration de composites à matrice titane par le procédé de fabrication additive par fusion laser de poudre projetée. Dans un premier temps, différents types de poudres- renfort et de préparations de poudre ont été utilisés pour faciliter la mise en œuvre du procédé additif, dans le but d'obtenir des microstructures homogènes. Dans un second temps, l'étude s'est concentrée sur le mélange Ti-6Al-4V / B<sub>4</sub>C formant des renforts TiB et TiC par voie in-situ dans une matrice de Ti-6Al-4V. Les mécanismes de formation des microstructures obtenues ont pu être expliqués puis une étude des propriétés mécaniques (dureté, module d'Young et comportement sous une sollicitation en traction à chaud et à l'ambiante) a été réalisée afin d'évaluer l'effet du renforcement sur les propriétés mécaniques du matériau. Parmi les résultats importants de cette étude, la présence de taux de carbone élevés en solution solide dans la matrice de titane a été évoqué comme étant le facteur prédominant dans l'augmentation des propriétés mécaniques avec le taux de B<sub>4</sub>C.

### Mots clés :

Fabrication additive, Composite à matrice titane, Fusion, Laser, Poudre projetée, titane

## ADDITIVE MANUFACTURING OF TITANIUM MATRIX COMPOSITES BY POWDER LASER FUSION

### ABSTRACT :

Titanium matrix composites are attractive materials for aeronautical applications, mainly because of their superior mechanical resistance at elevated temperature, combined with a low density. The critical machinability of such composites makes additive manufacturing processes particularly adapted for building complex 3D shapes. This study has been focused on the Direct Metal Deposition (DMD) of Metal matrix composites. In a first step, various powders and powder blends have been carried out in order to facilitate the DMD process and to obtain homogeneous microstructures. Following this, Ti-6Al-4V / B<sub>4</sub>C powder blends, allowing to obtain TiB + TiC particles distributed in the Ti matrix were more specifically considered. Metallurgical mechanisms involved in the formation of microstructures were identified prior to an investigation on mechanical properties at ambient and elevated temperature for various DMD process conditions and particle concentrations. Among the most interesting results of this study, the influence of a high carbon content solubilized in the Ti-matrix was considered as a dominant factor to explain the evolution of mechanical properties with increased amounts of reinforcements.

### Keywords :

DMD, Additive manufacturing, Titanium metal matrix composites, Fusion, Laser, Powder, titanium